

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL

REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR CARVÃO
ATIVADO GRANULAR E NANOFILTRAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO:
ESTUDO EM ESCALA DE BANCADA

ALICE ROCHA PEREIRA

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO
CO-ORIENTADOR: ARTHUR TAVARES SCHLEICHER

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL 2 EM
ENGENHARIA AMBIENTAL

BRASÍLIA / DF: DEZEMBRO / 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por me apoiarem sempre a estudar e acreditarem no meu potencial de crescimento a todo instante.

Ao meu namorado, Toshi, por estar comigo nesta longa caminhada ao longo de 8 anos me apoiando, pela ajuda e tempo no laboratório comigo e por me ajudar nos momentos mais difíceis.

À professora Cristina Brandão, pela atenção, orientação, momentos de distração, amizade, principalmente, nos momentos complicados e pela colaboração em minha formação profissional e seu comprometimento com o trabalho que faz pela Universidade.

Ao professor Arthur Schleicher pelo tempo em laboratório comigo, ensinamentos, dedicação e orientações, colaborando também para a minha formação profissional.

À professora Yovanka Ginoris, pela paciência, ajuda no laboratório, conhecimentos e ensinamentos transmitidos.

À Cláudia Simões pelos conhecimentos e experiências de laboratório, conselhos e ajuda.

Às minhas amigas, em especial, Ana Carolina Vieira, Eliza Clericuzi, Lígia Guerreiro e Dandara, por estarem sempre perto, por todas as conversas e diversões, aconselhamentos, ajudas e companhia.

Às meninas do laboratório Carla, Marcilene e Sara, que me ajudaram demais nessa jornada.

A todos os professores, Cristina, Arthur, Sérgio Koide, Lenora e Ricardo Minoti, alunos do PTARH e todos os outros que estiveram presentes ajudando arduamente no momento mais crítico deste trabalho.

A todos que contribuíram e aos que estiveram presentes no laboratório, pelas conversas e momentos de distração.

À UnB, como um todo, por me fornecer toda a experiência ao longo do curso.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	CYLINDROSPERMOPSIS E CILINDROSPERMOPSINA	16
3.2.	CARVÃO ATIVADO	19
3.2.1.	Adsorção.....	19
3.2.2.	Cinética de adsorção	20
3.2.3.	Isotermas de adsorção.....	21
3.2.4.	Propriedades do carvão ativado.....	25
3.2.5.	Formas de utilização do carvão ativado	27
3.3.	SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	29
3.3.1.	Membranas de Nanofiltração.....	36
3.3.2.	Membranas com Módulos em Espiral.....	36
3.4.	REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR CARVÃO ATIVADO..	38
3.5.	REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR NANOFILTRAÇÃO ...	42
4.	METODOLOGIA	43
4.1.	CULTIVO DE <i>C. raciborskii</i> E PRODUÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA.....	43
4.2.	ÁGUAS DE ESTUDO	44
4.3.	EXPERIMENTOS COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR	45
4.3.1.	Seleção do CAG	45
4.3.2.	Determinação de isotermas de adsorção	46
4.4.	EXPERIMENTOS COM MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO	49

4.4.1.	Características das membranas	49
4.4.2.	Sistema de nanofiltração de bancada: funcionamento e operação	50
4.5.	MÉTODOS ANALÍTICOS	55
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	57
5.1.	ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO	57
5.1.1.	Fluxo	57
5.1.2.	Rejeição	62
5.2.	ENSAIOS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR	66
5.3.	ANÁLISE COMPARATIVA	71
5.3.1.	Nanofiltração	71
5.3.2.	Nanofiltração e carvão ativado granular	72
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		77
APÊNDICE A – DADOS DOS EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO		85
APÊNDICE B – DADOS DOS EXPERIMENTOS DE CARVÃO ATIVADO		91

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura (a) da CYN e suas variantes (b) 7-epi-cilindrospermopsina e (c) 7-deoxicilindrospermopsina.....	18
Figura 3.2. Tipos de isothermas de adsorção (McCabe, 1993, <i>apud</i> Brandão e Silva, 2006).	21
Figura 3.3. (a) Modelo de Freundlich e (b) sua forma linearizada (Masschelein, 1992). ...	22
Figura 3.4. Comparação entre diferentes isothermas de Freundlich (Masschelein, 1992)...	23
Figura 3.5. (a) Modelo de Langmuir e (b) sua forma linearizada (Masschelein, 1992).	24
Figura 3.6. Relação da temperatura com a adsorção (Masschelein, 1992).	24
Figura 3.7. Esquema dos tipos de estrutura dos poros: (a) cônico e (b) cilíndrico (Masschelein, 1992).....	26
Figura 3.8. Esquema de funcionamento de um sistema de membranas (modificado - Mierzwa, 2006).....	31
Figura 3.9. Elemento de membranas (Wagner, 2001).	36
Figura 3.10. Seção transversal do módulo de membranas (Allegrezza, 1988 <i>apud</i> Schneider e Tsutiya, 2001).	37
Figura 3.11. Exemplo de configuração com a taxa de recuperação de 75%.	38
Figura 3.12. Gráfico: Dose de Carvão <i>versus</i> Concentração final de CYN (Mariano <i>et al.</i> , 2014).	40
Figura 4.1. Cultivo de <i>C. raciborskii</i> na sala de cultivo do Laboratório de Saneamento Ambiental da UnB.	43
Figura 4.2. Ponto de coleta da água do lago Paranoá usada nos experimentos de NF e CAG.....	45
Figura 4.3. Equipamento usado para a agitação nos experimentos de CAG - <i>Shaking Incubator Small SI-600R</i>	47
Figura 4.4. Esquema do experimento para determinar a capacidade adsortiva do carvão (modificado - Zago, 2010).	48
Figura 4.5. Fluxograma dos experimentos de carvão ativado.	49
Figura 4.6. Esquema da célula de filtração e seus componentes (modificado - Fabricante).	51

Figura 4.7. Esquema do sistema de nanofiltração (modificado - Schleicher, 2013).	52
Figura 4.8. Bomba manual para compressão da célula (Fabricante).	52
Figura 4.9. Fluxograma dos experimentos de nanofiltração.	54
Figura 4.10. Esquema simplificado do funcionamento do ELISA (modificado - Azevedo e Magalhães, 2006).	56
Figura 5.1. Valores de (a) fluxo e (b) fluxo normalizado à 25°C para as membranas NF-270 e Desal-DK para a água de estudo I (água deionizada+CYN).	58
Figura 5.2. Valores de (a) fluxo e (b) fluxo normalizado à 25°C para as membranas NF-270 e Desal-DK para a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).	59
Figura 5.3. Concentração de CYN e Rejeição para as membranas NF-270 e Desal-DK com a água de estudo (a) I (água do deionizada+CYN) e (b) II (água do lago Paranoá+CYN).	63
Figura 5.4. Absorbância, UV_{254nm} , para as membranas NF-270 e Desal-DK com a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).	65
Figura 5.5. (a)Concentração residual de CYN e (b) porcentagem de remoção obtida em função da dose de carvão usada para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).	66
Figura 5.6. Isoterma de adsorção (a) não linearizada e (b) linearizada ajustada pelo Modelo de Freundlich e (c) linearizada para o Modelo de Langmuir para o CAG2 à 25°C utilizando as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).	68
Figura 5.7. Curvas simuladas, para os dados do presente trabalho e Mariano <i>et al.</i> (2014), de concentração residual de CYN em função da dose de carvão.	70
Figura 5.8. Valores obtidos de absorbância, UV_{254nm} , para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classes de toxinas comuns em florações de cianobactérias (modificado - Walker, 2015).	16
Tabela 3.2. Principais características da Cilindropermopsina.	19
Tabela 3.3. Classificação dos poros quanto ao seu tamanho (modificado - Brunauer <i>et al.</i> , 1940, <i>apud</i> Brandão e Silva, 2006).	26
Tabela 3.4. Comparação entre o CAP e o CAG (modificado - Brady e Moran, 2012).....	28
Tabela 3.5. Processos de membranas, porosidade, mecanismos de separação e pressão de operação (modificado - Schneider e Tsutiya (2001), Aptel e Buckley (1996) e Duranceau e Taylor (2011)).....	30
Tabela 3.6. Características da membrana, soluto e seus efeitos sobre a rejeição (modificado - Schleicher, 2013).....	35
Tabela 3.7. Síntese dos estudos de remoção de cilindropermopsina por carvão ativado. .	41
Tabela 4.1. Características da água bruta do lago Paranoá usada nos experimentos de CAG.	44
Tabela 4.2. Características físicas dos carvões ativados a serem estudados (Mariano <i>et al.</i> , 2014).....	46
Tabela 4.3. Características das membranas NF-270 e DESAL-DK (modificado - Schleicher, 2013).....	50
Tabela 4.4. Parâmetros operacionais dos experimentos de nanofiltração (modificado - Schleicher, 2013).....	53
Tabela 4.5. Parâmetros monitorados e métodos analíticos utilizados.	55
Tabela 5.1. Fluxos máximo e mínimo e decaimento em relação ao fluxo inicial para as membranas NF-270 e Desal-DK utilizando a água de estudo I (água deionizada+CYN). .	60
Tabela 5.2. Permeabilidade média em água pura obtida para as membranas NF-270 e Desal-DK.	60
Tabela 5.3. Fluxos máximo e mínimo e decaimento em relação ao fluxo inicial para as membranas NF-270 e Desal-DK utilizando a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).	61
Tabela 5.4. Resultados obtidos de concentração máxima e mínima de cilindropermopsina (CYN) no permeado e a rejeição média para as membranas NF-270 e Desal-DK usando as águas de estudo I(água deionizada+CYN) e II(água do lago Paranoá+CYN).	64

Tabela 5.5. Valores de k e $1/n$ obtidos no ajuste pelo Modelo de Freundlich para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).	69
---	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (3.1).....	20
Equação (3.2).....	22
Equação (3.3).....	22
Equação (3.4).....	24
Equação (3.5).....	24
Equação (3.6).....	31
Equação (3.7).....	31
Equação (3.8).....	31
Equação (3.9).....	32
Equação (3.10).....	33
Equação (3.11).....	33
Equação (4.1).....	48
Equação (5.1).....	69

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

"	- Polegada
C_0	- Concentração de CYN antes do tratamento por carvão ativado
P_c	- Pressão de saída ou do concentrado
P_f	- Pressão de alimentação
P_p	- Pressão do permeado
P_{tm}	- Pressão transmembrana
Q_f	- Fluxo de alimentação.
Q_p	- Fluxo de permeado
R_m	- Resistência da membrana
C_e	- Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução
C_f	- Concentração de soluto na alimentação
C_p	- Concentração de soluto no permeado.
R_s	- Rejeição de um soluto pela membrana
d_{CAP}	- Dosagem de CAP
q_e	- Quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente
$q_{m\acute{a}x}$	- Quantidade de adsorvato necessário para cobrir uma camada única na superfície do adsorvente
ΔP	- Perda de carga
μg	- Micrograma
\AA	Angstrom
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	- Anatoxina a
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
AWWA	- <i>American Water Works Associates</i>
bar	- Unidade de pressão
BET	- Brunauer, Emmett e Teller
CAG	- Carvão Ativado Granular
CAP	- Carvão Ativado em Pó
cél/mL	- Células por mililitro
CLAE	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE –	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Espectrometria de
EM/EM	Massas Tandem

CLAE-	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector UV de Arranjo de
UV	Fotodiodos
cm	- Centímetro
cv	- Cavalo vapor
CYN	- Cilindropermopsina
CYNs	- Cilindropermopsinas
Da	- Dalton
ED	- Eletrodiálise
ELISA	- Enzyme Linked Immunosorbent Assay
EPA	- <i>Environmental Protection Agency</i>
g	- Grama
h	- Hora
HCl	- Ácido Clorídrico
HSDM	- Modelo de Difusão por Superfície Homogênea ou <i>Homogenous Surface Diffusion Model</i>
k	- Constante do modelo de Freundlich
kPa	- Quilo Pascal
L	- Litro
LSA	- Laboratório de Saneamento Ambiental
log D	- Coeficiente de partição octanol-água (dependente do pH)
log Kow	- Coeficiente de partição octanol-água
LPM	- Litros por minuto
m	- Metro
mca	- Metros de coluna de água
MCs	- Microcistinas
MF	- Microfiltração
mg	- Miligrama
MgSO ₄	- Sulfato de magnésio
MIB	- Metil Isoborneol
mm	- Milímetro
MON	- Matéria Orgânica Natural
mV	- Milivolt
n	- Constante do modelo de Freundlich

NaCl	- Cloreto de sódio
NaOH	- Hidróxido de sódio
NF	- Nanofiltração
°C	- Graus Celsius
OR	- Osmose Reversa
pg	- Picograma
pH	- Potencial Hidrogeniônico
pKa	- Logaritmo da constante de dissociação ácida
PMC	- Peso Molecular de Corte
STXs	- Saxitoxinas
UF	- Ultrafiltração
UnB	- Universidade de Brasília
Y	- Rendimento ou recuperação
μ	- Viscosidade absoluta da água
b	- Constante relacionada à energia de adsorção no modelo de Langmuir
ηm	- Nanômetro
ρ	- Massa de CAG na coluna

1. INTRODUÇÃO

As florações de algas podem se formar devido a mudanças nas condições climáticas e hidrológicas, tais como alterações na profundidade da água, na vazão de entrada e saída dos corpos de água superficiais e na estratificação do corpo de água. Além disso, os nutrientes, nitrogênio e fósforo, são limitantes ao crescimento das algas, geralmente, sendo o fósforo limitante em sistemas de água doce e o nitrogênio, em ambientes marinhos e estuarinos. O aumento da concentração destes nutrientes ocasiona uma rápida proliferação das algas gerando as florações (Walker, 2015). Atualmente, a incidência e a intensidade das florações estão aumentando tanto nos ambientes de água doce como nos marinhos, bem como os danos econômicos (O’Neil *et al.*, 2012) e sociais causados por estes fenômenos.

As cianobactérias, como a *Anabaena*, *Microcystis*, *Nodularia* e *Cylindrospermopsis*, podem ou não gerar metabólitos tóxicos; no entanto, a maioria das florações de cianobactérias na natureza são tóxicas. As toxinas produzidas causam diversos efeitos de curto e longo prazo à saúde de humanos e animais podendo ser neurotóxicas, hepatotóxicas, dermatotóxicas, dentre outras. As toxinas mais comumente produzidas são as microcistinas, saxitoxinas, anatoxinas e cilindrospermopsinas (Walker, 2015).

A *Cylindrospermopsis raciborskii* é uma espécie de cianobactéria de ocorrência global, havendo relatos de sua existência em praticamente todos os continentes (O’Neil *et al.*, 2012), com prevalência na Austrália, Nova Zelândia, Ásia, América do Sul e Norte, bem como na Europa (Poniedzialek *et al.*, 2012), sendo que já foi identificada inclusive na Antártica. Na Austrália, 138 crianças e 10 adultos foram intoxicados por CYN resultando em sintomas como vômito, dor de cabeça, aumento do fígado, entre outros. No Brasil, a CYN foi documentada na tragédia de Caruaru (1996).

Devido aos efeitos crônicos produzidos sobre o fígado, rins, baço, coração, entre outros órgãos, Humpage e Falconer (2003), propuseram preliminarmente, a partir de estudos toxicológicos, que o limite de concentração de CYN na água para consumo humano seja de no máximo 1µg/L. No Brasil, o mesmo valor máximo aceitável, de 1µg/L, para a cilindrospermopsina é preconizado pela Portaria nº 2.914 (2011).

As cepas de *Cylindrospermopsis raciborskii*, produtoras de CYN, se desenvolvem em faixas de temperatura de 20 a 35°C, e seu crescimento ótimo se dá a aproximadamente

30°C, de acordo com Saker e Griffiths (2000). Adicionalmente, elas suportam altas temperaturas, apresentando apenas uma lenta perda de viabilidade em temperaturas acima de 50° C. Esta grande tolerância à temperatura confere às *C. raciborskii* a capacidade de se desenvolver em diversos ecossistemas e indica que, com o aquecimento global, esta espécie é uma das que deve se beneficiar deste tipo de mudança climática, aumentando a sua dominância nos ambientes aquáticos de água doce (O'Neil *et al.*, 2012).

Neste cenário, as florações de cianobactérias são objeto de grande preocupação para o tratamento de água para consumo. As tecnologias de tratamento avançado de água estão ganhando espaço devido à sua melhor eficiência de remoção de contaminantes em relação ao tratamento convencional. Dentre as técnicas avançadas podemos citar a separação por membranas, a adsorção em carvão ativado e os processos de oxidação com ozônio, Fenton, entre outros.

Os processos de separação por membranas movidos por gradiente hidráulico podem ser divididos em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa; sendo os dois primeiros usados principalmente para a remoção de patógenos e sólidos suspensos, substituindo e/ou complementando o tratamento convencional. A nanofiltração e a osmose reversa são aplicadas à remoção de contaminantes, carbono orgânico dissolvido e compostos que conferem dureza e salinidade à água. Apesar dos poucos estudos e publicações avaliando a remoção de CYN de águas por nanofiltração, Dixon *et al.* (2011) obtiveram bons resultados com essa tecnologia.

O carvão ativado pode ser utilizado na forma de pó ou granular. O carvão ativado em pó é mais utilizado devido à sua flexibilidade quanto à operação e sazonalidade. Desta forma, é evidente que os estudos a respeito do carvão ativado granular são menos numerosos, apesar de sua alta eficiência no tratamento quando selecionado corretamente. Com relação à cilindrospermopsina, os estudos que envolvem a remoção por adsorção em carvão ativado também são escassos.

Neste contexto, este estudo teve por objetivo contribuir para a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos e o desempenho das membranas e carvão ativado, separadamente, de acordo com suas características, visando à aplicação destas tecnologias na remoção de cilindrospermopsinas na realidade brasileira como uma possível solução para alguns tipos de problemas enfrentados no tratamento de água para abastecimento contendo cianotoxinas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar separadamente, em escala de bancada, a remoção de cilindropermopsina por carvão ativado granular, produzido no Brasil, e por nanofiltração no tratamento de água de abastecimento para consumo humano.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos compreendem:

- Determinar a capacidade de adsorção do carvão ativado granular de fabricação nacional e a competição existente, quando utilizada a água deionizada e a água do Lago Paranoá com cilindropermopsina, a partir das isothermas de adsorção.
- Determinar, em escala de bancada, a rejeição de cilindropermopsina por duas diferentes membranas de nanofiltração, utilizando água deionizada e água do lago Paranoá, tratada previamente por microfiltração em bancada, ambas contaminadas com cilindropermopsina.
- Comparar, preliminarmente, a aplicabilidade das duas membranas estudadas e do carvão ativado na remoção de cilindropermopsinas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *CYLINDROSPERMOPSIS* E CILINDROSPERMOPSINA

As cianobactérias são organismos fotossintetizantes causadores de grande preocupação, pois a maioria das suas florações são tóxicas, podendo trazer prejuízos aos seres humanos e animais. Ademais, este tipo de contaminação pode resultar em alterações de sabor e odor na água (EPA, 2014), tornando-a imprópria ao consumo. Segundo Walker (2015), os gêneros *Anabaena*, *Microcystis*, *Nodularia* e *Cylindrospermopsis* são algumas cianobactérias que podem produzir toxinas, como as apresentadas na Tabela 3.1, sendo que algumas espécies são capazes de produzir diferentes tipos e variantes de cianotoxinas (EPA, 2014).

Tabela 3.1. Classes de toxinas comuns em florações de cianobactérias (modificado - Walker, 2015).

Toxina	Abreviação	Toxicidade/Órgão alvo	Peso Molecular (Da)
Anatoxina a	ANA	Neurotoxina	165
Microcistinas	MCs	Fígado	~1000
Saxitoxinas	STXs	Neurotoxina	~300
Cilindrospermopsinas	CYNs	Fígado, rim	415

Vários casos envolvendo água contaminada com as cilindrospermopsinas já foram relatados, como por exemplo, o caso de Palm Island, em Queensland, na Austrália, em 1979. Na ocasião o sulfato de cobre foi usado como algicida para controle de floração de *Cylindrospermopsis* e acarretou na liberação da toxina cilindrospermopsina (CYN), provocando a intoxicação de crianças e adultos que tiveram sintomas similares, como: febre; dor de cabeça; vômitos; diarreia com sangue; hepatomegalia e problema nos rins.

Suspeita-se que a CYN também foi responsável pelo evento chamado febre de Barcoo, no final de 1800, em Toowoomba, na Austrália, que ocasionou sintomas muito similares aos observados em Palm Island (Walker, 2015). Além disto, em Caruaru, no Brasil, em 1996, a água utilizada em uma clínica de hemodiálise foi contaminada por MC e CYN, episódio no qual 116 pacientes de hemodiálise, em um total de 131, apresentaram distúrbios visuais, náusea, vômito e fraqueza muscular. A primeira morte relatada ocorreu em fevereiro de 1996. Desses pacientes, 100 apresentaram insuficiência hepática aguda, sendo que, em

dezembro de 1996, 52 mortes foram atribuídas a esse episódio, chamado de Síndrome de Caruaru (Azevedo *et al.*, 2002).

Relatos, tais como o de Branco e Senna (1994), sobre a ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis aeruginosa*, no Lago Paranoá, em Brasília, e estudos (Zegura *et al.*, 2011; Falconer e Humpage, 2005; entre outros) sobre a toxicidade das cianobactérias, mostram a necessidade e importância de pesquisas e estudos a respeito dessas toxinas, seus efeitos e técnicas de remoção da água para consumo.

A *Cylindrospermopsis raciborskii* pode ser encontrada em regiões tropicais, subtropicais e temperadas e seu crescimento ótimo se dá a temperatura de 25°C ou maior (Masten, 2000). A *C. raciborskii* é dotada de vacúolo de gás, que permite sua movimentação para diferentes posições na coluna de água, sendo difícil identificar uma floração apenas visualmente (Ho *et al.*, 2008). Esta espécie de cianobactéria é capaz de fixar carbono inorgânico em valores altos de pH e/ou utilizar bicarbonatos diretamente como fonte de carbono (Branco e Senna, 1994).

A CYN é sintetizada principalmente pela *C. raciborskii* (Banker *et al.*, 1997) e uma única célula de *C. raciborskii* possui de 0,0041 a 0,026pg de CYN (Masten, 2000). Ao contrário da maioria das espécies de cianobactérias, as células produtoras de CYN possuem uma quantidade significativa de toxina que pode ser liberada naturalmente na água ao longo de sua vida, aproximadamente 50% da toxina é intracelular e os outros 50%, extracelular. Além disso, a fração intracelular da toxina também é liberada na água quando a célula morre ou sofre lise (EPA, 2014), podendo degradar a qualidade da água quando, por exemplo, são utilizados algicidas (Zajac, 2006; Masten, 2000). A *C. raciborskii* também difere de outras cianobactérias pelo fato de não liberar compostos que conferem odor à água, e de não ser comum a formação de espuma durante a floração (Chiswell, 1997; Ho *et al.*, 2008).

A estrutura molecular da cilindrospermopsina, $C_{15}H_{21}N_5O_7S$, mostrada na Figura 3.1a, é composta por um alcalóide guanidínico tricíclico com um grupo hidroximetil-uracila, com um peso molecular igual a 415Da (Walker, 2015). A CYN possui carga negativa, no grupo sulfato, e positiva, no nitrogênio da guanidina podendo, desta maneira, se comportar como ácido ou base, pois é um composto anfótero.

O valor de pKa, 8,8, indica que, a CYN é eletricamente neutra próximo ao pH 8,8, enquanto que abaixo deste valor de pH a CYN possui carga positiva e, acima, carga negativa (Walker, 2015). A CYN é muito solúvel em água e relativamente estável a temperatura e pH extremos, de acordo com Masten (2000). De acordo com Singh (1962), a *C. raciborskii* prefere pH alto, de 7,8 a 8,5, alta quantidade de matéria orgânica, 7 a 10mg/L, e baixo potencial redox, menor que 200mV, havendo preferência por águas alcalinas e redutoras.

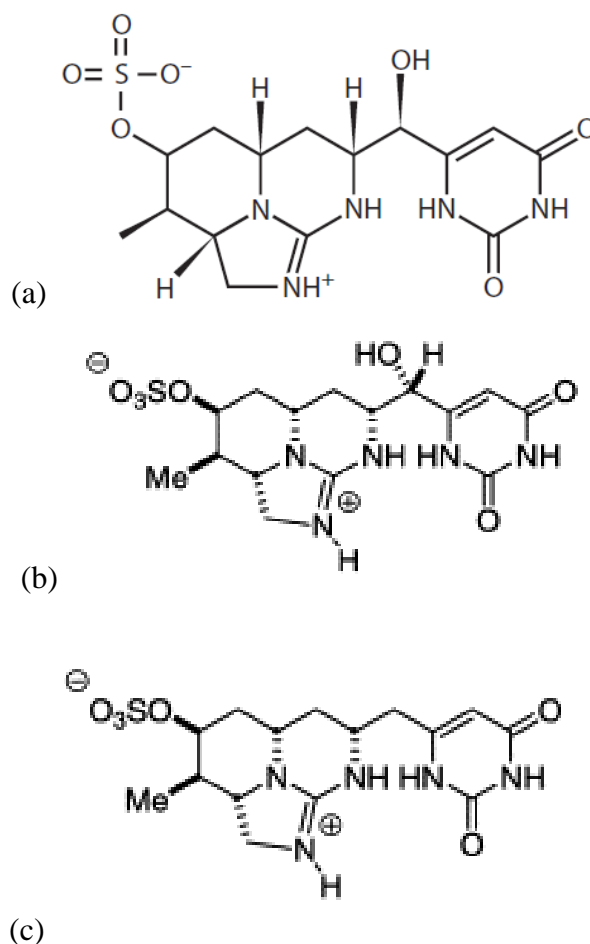


Figura 3.1. Estrutura (a) da CYN e suas variantes (b) 7-epi-cilindrospermopsina e (c) 7-deoxycilindrospermopsina.

A CYN é hepatotóxica, mesmo em baixas concentrações (Masten, 2000; Hawkins *et al.*, 1985), além de inibir a síntese proteica e ter efeitos citotóxicos nos rins, baço e coração (Brasil, 2009). A CYN também pode afetar o timo, as glândulas adrenais, os pulmões e o trato intestinal (Masten, 2000).

Há indícios de que a CYN é carcinogênica em humanos (Falconer e Humpage, 2005) e, além disto, a CYN é bioacumulativa (Kinnear, 2010). A cilindrospermopsina também é

pró-genotóxica, ou seja, precisa ser ativada para que se torne genotóxica (Zegura *et al.*, 2011).

Em 2004, a Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde estabeleceu o valor limite recomendável cilindropermopsina (CYN) equivalente a 15µg/L em águas para consumo. Já em 2011, devido à toxicidade da CYN, a Portaria n ° 2.914 (2011), do Ministério da Saúde, reduziu o valor máximo aceitável de cilindropermopsina para 1µg/L em águas para consumo, reforçando, desta forma, a importância deste estudo. A Tabela 3.2 resume as principais características da cilindropermopsina.

Tabela 3.2. Principais características da Cilindropermopsina.

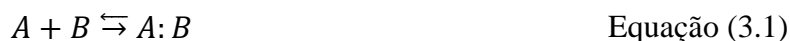
Cilindropermopsina (CYN)	
Número de variantes	3 (cilindropermopsina, 7-epi-cilindropermopsina e 7-deoxicilindropermopsina)
Fórmula química	$C_{15}H_{21}N_5O_7S$
Peso Molecular	415Da
pKa	8,8
Afinidade com a água	Hidrofílica
Toxicidade (Hawkins <i>et al.</i> , 1985; Zegura <i>et al.</i> , 2011; Brasil, 2009; Falconer e Humpage, 2005)	Hepatotóxica, Pró-genotóxica, Citotóxica e Carcinogênica
Efeitos na saúde (Brasil, 2009; Walker, 2015; Poniedzialek, B., Rzymiski, P., Kokocinski, M., 2012; Falconer e Humpage, 2005; Azevedo <i>et al.</i> , 2002; DOH, 2011)	Dor abdominal, vômitos, diarreia, inflamação no fígado e hemorragia, pneumonia aguda, dermatite aguda, causa danos aos rins, possibilidade de crescimento de tumor. O fígado é o principal órgão afetado.
Cianobactérias produtoras mais comuns	<i>Cylindropermopsis</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Rhaphidiopsis</i> , <i>Umezakia</i>
Valor máximo aceitável ou recomendável (Brasil, 2011; EHP, 2013; Ministry of Health, 2008; OHA, 2015)	Brasil: 1µg/L (Brasil, 2011); Austrália – Queensland: 1µg/L; Nova Zelândia: 1µg/L; EUA - Oregon: 1µg/L

3.2. CARVÃO ATIVADO

3.2.1. Adsorção

A adsorção de uma substância é um processo no qual há a acumulação de um soluto na interface sólido-fluido de um material adsorvente. A substância adsorvida, ou acumulada, é chamada de adsorvato enquanto que o sólido é o adsorvente. Na adsorção o adsorvato

difunde-se por toda a parte interna do adsorvente. A reação química de adsorção pode ser representada pela Equação (3.1).



Na qual:

A: adsorvato;

B: adsorvente;

A:B: composto adsorvido.

Se a reação é reversível, as moléculas acumulam continuamente na superfície até que a taxa da reação direta, de adsorção, seja igual a taxa da reação reversa, de dessorção, então, nesta circunstância, o equilíbrio foi atingido e a acumulação cessará.

A adsorção pode ser física ou química, sendo que na adsorção física agem, principalmente, as forças de van der Waals quando as forças moleculares de atração entre o adsorvente e o soluto são maiores do que as forças de atração entre o solvente e o soluto, já que na adsorção química verifica-se uma reação química entre o adsorvente e o adsorvato (Wang *et al*, 2006). A dessorção pode ocorrer principalmente devido a mudanças na concentração de outros compostos ou pela redução na concentração do adsorvato no afluente.

3.2.2. Cinética de adsorção

O processo de adsorção física de compostos orgânicos abrange algumas etapas nas quais estão presentes os mecanismos de transporte de migração pela solução, difusão pelo filme e difusão interna ou difusão nos poros (Masschelein, 1992; Summers *et al.*, 2011).

Na migração pela solução, os adsorvatos são transportados da solução até a camada limite de água nas partículas de adsorvente, sendo afetado pela difusão (Summers *et al.*, 2011). Este mecanismo depende do tamanho da partícula e do grau de agitação da solução (Masschelein, 1992), ou seja, o mecanismo de difusão é dominante quando há baixos níveis de mistura e, a turbulência é dominante quando ocorrem altos níveis de mistura (Summers *et al.*, 2011).

Na difusão pelo filme, o adsorvato é transportado, por difusão molecular, pela camada limite hidrodinâmica nas partículas de adsorvente. A distância que o adsorvato deve ser transportado e, logo, a duração desta etapa é inversamente proporcional ao fluxo de solução que passa pela partícula (Summers *et al.*, 2011). A taxa do transporte de massa é

diretamente proporcional à superfície externa do adsorvente e, portanto, está relacionada à granulometria do adsorvente (Masschelein, 1992).

Após a difusão pelo filme, o adsorvato será transportado pelos poros do adsorvente até os sítios disponíveis para a adsorção que se encontram distribuídos pela partícula. Neste caso, ocorre difusão molecular nos poros e também ocorre a difusão na superfície do adsorvente. Assim que a partícula se aproxima do sítio ativo, são formadas ligações entre o adsorvato e o adsorvente (Masschelein, 1992).

Neste caso, a etapa limitadora, mais lenta, será a reação química caso haja reações químicas que modifiquem a molécula, enquanto que, em leito fixo de CAG no tratamento de água, por exemplo, a difusão pelo filme e nos poros, geralmente, serão limitadoras à taxa de remoção do composto desejado. A cinética de adsorção, em geral, tem como importantes parâmetros o tamanho da molécula do adsorvato e a distribuição do tamanho dos poros da partícula de adsorvente (Masschelein, 1992).

3.2.3. Isotermas de adsorção

O modo de apresentação desse tópico baseou-se em Brandão e Silva, 2006.

As isotermas de adsorção apresentam a relação entre quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, q_e , e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, C_e , ou seja, representa a quantidade de adsorvato que um adsorvente pode acumular. O processo de adsorção pode ser desfavorável, linear, favorável, muito favorável ou irreversível, mostrado na Figura 3.2.

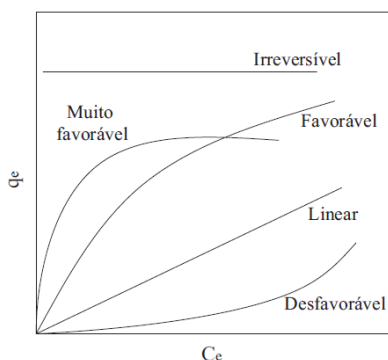


Figura 3.2. Tipos de isotermas de adsorção (McCabe, 1993, *apud* Brandão e Silva, 2006).

Segundo Masschelein (1992), os modelos de Freundlich e de Langmuir são utilizados frequentemente para a representação das isotermas de adsorção. A isoterma de adsorção usualmente é determinada para apenas um composto, como nos modelos apresentados,

porém tem sido propostos também modelos para a adsorção competitiva. Quando há diversos compostos a forma da isoterma dependerá da quantidade dos compostos presentes (Summers *et al*, 2011).

O modelo de Freundlich é descrito pela Equação 3.2, onde, k e n são constantes, obtidas experimentalmente, para um dado sistema. A linearização do modelo de Freundlich é dada pela Equação 3.3.

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad \text{Equação (3.2)}$$

$$\log q_e = \frac{1}{n}C_e + \log k \quad \text{Equação (3.3)}$$

A constante “ k ” está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente pelo adsorvato e $1/n$ é função da heterogeneidade do adsorvente. A heterogeneidade é proveniente, em grande parte, da variedade de tamanho e formato de poros nos carvões ativados. Ao fixar os valores de “ C_e ” e “ $1/n$ ” na equação de Freundlich, os maiores valores de “ k ” representam maiores capacidades do carvão de adsorver o composto desejado. Fixando “ C_e ” e “ k ”, maiores valores de “ n ” indicam ligações mais fortes entre o adsorvente e o adsorvato. Caso o valor de “ n ” seja muito elevado a isoterma tende a uma horizontal e, desta forma, a capacidade do adsorvato de continuar ligado ao adsorvente tende a ser mais independente de C_e e o processo de adsorção é irreversível. Para valores baixos de “ n ”, a capacidade do adsorvente é muito dependente de C_e , pequenas alterações em C_e geram grandes variações em q_e .

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram diferentes representações e comparações das isotermas de Freundlich.

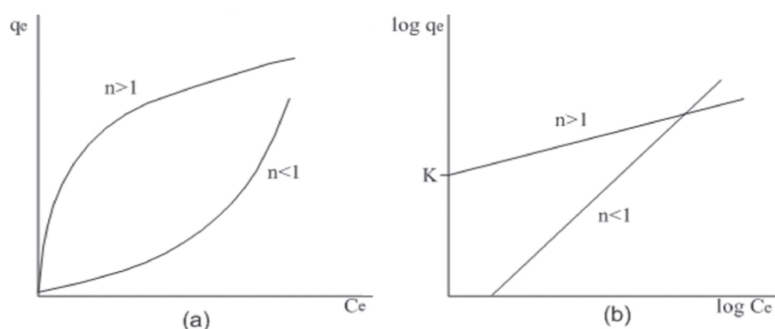


Figura 3.3. (a) Modelo de Freundlich e (b) sua forma linearizada (Masschelein, 1992).

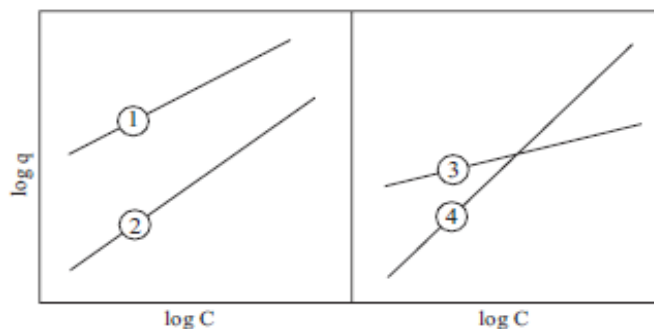


Figura 3.4. Comparação entre diferentes isotermas de Freundlich (Masschelein, 1992).

A equação de Freundlich não se aplica a todos os valores de C , quando a superfície do adsorvente estiver toda ocupada a equação não se aplicará a essa nova condição, pois aumentos de C_e não implicarão em mudanças na q_e .

Analisando as isotermas de Freundlich, da Figura 3.4, percebe-se que os valores de \log de q para o carvão 1 são maiores do que os valores para o carvão 2, ao longo das concentrações estudadas, indicando maior adsorção em 1.

O carvão 3 possui uma inclinação mais suave, menor coeficiente angular ($1/n$), do que o carvão 4. Quanto maior o coeficiente angular, $1/n$, maior a dependência da concentração residual de equilíbrio. Então, o carvão 4, geralmente, é melhor para operações em colunas ou filtros na sua forma granular por apresentar maior dependência em relação a concentração residual de equilíbrio, enquanto o carvão 3 possui características mais adequadas para ser aplicado na forma de pó no tratamento em batelada devido a sua menor dependência da concentração (Masschelein, 1992). Além disso, a isoterma 4 representa um processo de adsorção de maior reversibilidade do que 3.

Geralmente, os valores de $1/n$, para carvão ativado, estão entre 0,3 e 0,7, sendo que $1/n$ igual a 1 corresponde a um adsorvente homogêneo, por exemplo, com o tamanho do poro e química da superfície uniformes. Quando $1/n$ é maior do que 1, a adsorção é considerada menos eficiente ao passo que valores de $1/n$ menores que 1 indicam, geralmente, uma ampla distribuição de sítios ativos para que ocorra o processo de adsorção, sendo que a heterogeneidade de um carvão é resultado de sua variedade de tamanho e conformação dos poros (Summers *et al*, 2011).

De acordo com Masschelein (1992), o modelo de Freundlich, geralmente, é o que melhor se ajusta aos dados experimentais em tratamento de água.

Outro modelo comumente adotado é o de Langmuir, apresentado nas Equações 3.4 e 3.5 (forma linearizada).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação (3.4)}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} b C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação (3.5)}$$

No modelo de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade de adsorvato necessário para cobrir uma camada única na superfície do adsorvente e b é uma constante relacionada a energia de adsorção. A Figura 3.5 apresenta o modelo de Langmuir e sua forma linearizada.

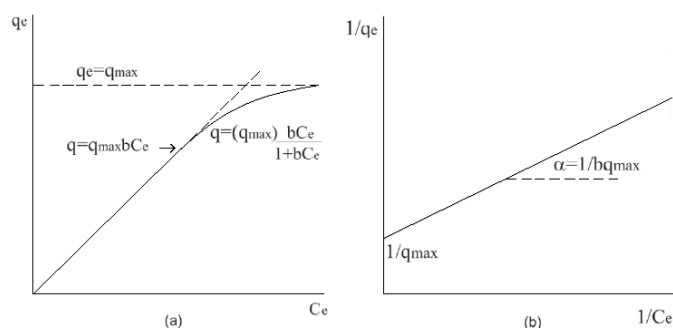


Figura 3.5. (a) Modelo de Langmuir e (b) sua forma linearizada (Masschelein, 1992).

Os principais fatores que afetam as isotermas de adsorção, segundo Masschelein (1992), são a temperatura, pH, e a competição. A temperatura afeta tanto a taxa de adsorção quando a concentração de equilíbrio, sendo economicamente favorável utilizar a temperatura do processo, ou seja, temperatura da água bruta. Inicialmente, temperaturas maiores favorecem a adsorção, no entanto, em longos períodos de tempo, temperaturas menores garantem uma maior eficiência no processo (Brandão e Silva, 2006), conforme ilustrado na Figura 3.6.

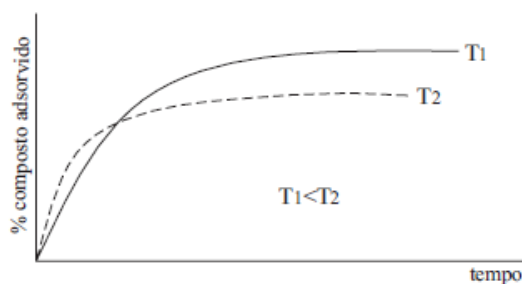


Figura 3.6. Relação da temperatura com a adsorção (Masschelein, 1992).

Segundo Wang *et al.* (2006), mudanças na ionização pode afetar significativamente o processo de adsorção, por exemplo, o baixo pH favorece a adsorção de ácidos orgânicos, enquanto que valores de pH altos promovem a adsorção de bases orgânicas.

A presença de diferentes substâncias na água, conjuntamente com o composto de interesse, pode modificar o equilíbrio do processo de adsorção (Masschelein, 1992), uma vez que poderá ocorrer competição pela superfície do adsorvente entre o composto que se quer retirar e as substâncias que possuem afinidade pelo adsorvente, chamadas de competidoras. Desta maneira, será necessária uma quantidade maior de carvão ativado para remover o composto desejado quando ocorrer competição. Além disto, a presença de substâncias inorgânicas na água pode prejudicar a adsorção ao se depositarem na superfície do adsorvente (Brandão e Silva, 2006).

Outros fatores que podem afetar a adsorção são a área superficial, a distribuição do tamanho de poros e a química da superfície (Masschelein, 1992). A máxima adsorção está diretamente relacionada com a área superficial dos poros acessíveis ao adsorvato (Summers *et al.*, 2011).

3.2.4. Propriedades do carvão ativado

O carvão ativado pode ser fabricado a partir de diversas matérias primas tais como madeira, casca de coco, turfa, sementes, ossos de animais, coque, lignita, petróleo, plástico, pneus, dentre outros (Brandão e Silva, 2006). As propriedades adsortiva e física do carvão ativado dependerão da matéria prima utilizada para sua fabricação (Swiatkowski, 1998).

O processo de fabricação do carvão ativado envolve as etapas de carbonização e de ativação, a vapor ou química, com o intuito de conseguir uma estrutura com elevada porosidade e área superficial (Brandão e Silva, 2006). O processo de ativação tem o objetivo de aumentar o volume e o diâmetro dos poros formados na carbonização. Sendo assim, o carvão ativado caracteriza-se por uma grande área superficial e por uma estrutura porosa em dimensão molecular, segundo Swiatkowski (1998). As características do carvão ativado variarão, também, com o modo de ativação utilizado.

A área superficial BET, Brunauer, Emmett e Teller, representa a superfície interna do carvão ativado. Esta superfície é determinada por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio, N₂, utilizando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (Summers *et al.*, 2011; Masschelein, 1992). Segundo Masschelein (1992), a superfície interna não é

completamente disponível para a adsorção de compostos orgânicos presentes na água. Pelo fato da molécula de nitrogênio ser pequena, ela pode entrar em poros que não são acessíveis para moléculas de adsorvatos com maior tamanho (Summers *et al*, 2011). Desta maneira, a área superficial BET pode não estar necessariamente relacionada com a eficiência de um dado adsorvente (Masschelein, 1992). Entretanto, a superfície BET é usualmente utilizada no tratamento de água como propriedade física do carvão ativado (Brandão e Silva, 2006; Masschelein, 1992).

Os poros podem ser classificados de acordo com seu tamanho, conforme a Tabela 3.3, e, segundo Masschelein (1992), a estrutura do poro é um parâmetro importante na adsorção podendo ser do tipo cilíndrica ou cônica, como ilustrado na Figura 3.7. Quando possuem o mesmo volume, a estrutura cônica é mais eficiente na adsorção de moléculas grandes e pequenas ao passo que a estrutura cilíndrica pode obstruir devido a uma grande molécula ou partícula coloidal.

Tabela 3.3. Classificação dos poros quanto ao seu tamanho (modificado - Brunauer *et al.*, 1940, *apud* Brandão e Silva, 2006).

Classificação		Diâmetro
Microporos	Primários	Menor que $1,2\eta m$
	secundários	Entre $1,2$ e $2\eta m$
Mesoporos		Entre 2 e $50\eta m$
Macroporos		Maior que $50\eta m$

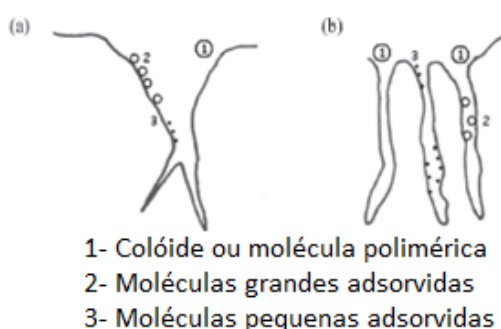


Figura 3.7. Esquema dos tipos de estrutura dos poros: (a) cônico e (b) cilíndrico (Masschelein, 1992).

De acordo com Masschelein (1992), no contexto da adsorção, os macroporos são relativamente desprezíveis, entretanto são necessários para que ocorra uma rápida difusão para os microporos.

Outros parâmetros para a caracterização do carvão ativado são a densidade aparente do carvão, o número de iodo, número de melaço, índice de fenol, índice de azul de metileno, resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, conteúdo de cinzas, entre outros.

O número de iodo está associado ao volume de microporos no carvão ativado. De acordo com a AWWA (2012), números de iodo maiores indicam melhor capacidade adsortiva, além disto, o número de iodo mínimo para carvões ativados é de 500mg/g, tanto para o carvão ativado em pó (CAP) quanto para o carvão ativado granular (CAG). Já a ABNT estabelece o valor mínimo para o número de iodo de 600mg/g (ABNT, 1991).

O número de melação indica a quantidade do volume de macroporos no carvão ativado. Números altos de melação também indicam melhor capacidade adsortiva de compostos orgânicos de grande tamanho molecular, porém este número não caracteriza a capacidade adsortiva, segundo a AWWA (2012). Já o índice de azul de metileno, segundo Jaguaribe *et al.* (2005), está relacionado com o volume de mesoporos no carvão ativado.

A densidade aparente deve ser pelo menos 0,20g/cm³ para o CAG e o CAP, e inferior a 0,75g/cm³ para o CAP (AWWA, 2012; ABNT, 1991). Entretanto, o teor de umidade presente no carvão ativado não deve exceder 8% (AWWA, 2012).

A resistência à abrasão está diretamente relacionada com a durabilidade do carvão. É importante que o carvão seja resistente para evitar a quebra e a formação grãos finos indesejados ao longo do transporte, instalação, retrolavagem e reativação. Estes grãos finos aumentam a perda de carga em filtros, além da perda do próprio carvão e degradação da qualidade da água (Brady, 2005). Já o conteúdo de cinzas deve ser minimizado visto que reduz a capacidade adsortiva do carvão. Este conteúdo expressa a pureza do carvão (AWWA, 2012). Carvões ativados produzidos a partir de carvão mineral de alta qualidade possuem o teor de cinzas de aproximadamente 5 a 8% (Brady, 2005).

3.2.5. Formas de utilização do carvão ativado

O carvão ativado pode ser encontrado, principalmente, na forma granular (CAG) ou pulverizado (CAP), entretanto, neste trabalho, o enfoque é dado em remoção de cilindrospermopsina por CAG devido às vantagens apresentadas na Tabela 3.4, que compara o carvão ativado em pó e o granular.

Geralmente, o CAG é utilizado em meio filtrante ou em filtros pelo qual ocorre a passagem de água. Conforme a água permeia, moléculas de contaminantes vão sendo adsorvidas até que o carvão sature e não seja mais capaz de adsorver moléculas, devendo ser reativado ou substituído.

A seleção de um CAG, para uma dada aplicação, se dá com base em resultados obtidos em experimentos realizados para águas específicas com o intuito de verificar a variedade de substâncias competidoras presentes. Além disto, também se deve observar a densidade, umidade, distribuição do tamanho dos grãos, tamanho efetivo, coeficiente de uniformidade, resistência à abrasão, parâmetros de projeto como taxa de filtração, expansão do meio filtrante e perda de carga, cinética de adsorção e possibilidade de ser regenerado (Brandão e Silva, 2006).

Tabela 3.4. Comparação entre o CAP e o CAG (modificado - Brady e Moran, 2012).

Parâmetro	Carvão Ativado em Pó (CAP)	Carvão Ativado Granular (CAG)
Tamanho Efetivo (mm)	0,044	0,3 a 2,0
Tratamento – Objetivos	Remoção de compostos que causam sabor e odor, matéria orgânica e cor. Tratamento de contaminantes orgânicos conhecidos.	Remoção de compostos que causam sabor e odor, subprodutos da desinfecção e seus precursores, carbono orgânico assimilável, sólidos suspensos e residuais da desinfecção. É uma barreira adicional para os contaminantes orgânicos.
Vantagens	Menor custo. Pode ser facilmente incluído em uma infraestrutura já existente.	Sistema contínuo que adsorve vários compostos orgânicos. Pode ser reativado.
Desvantagens	Não pode ser reativado. Maior utilização devido à condição menos favorável de equilíbrio. Problema de manuseio devido à granulometria muito fina. Maior geração de lodo. Interação com desinfetantes.	Maior custo. Pode ocorrer a dessorção de orgânicos adsorvidos previamente. Interação com desinfetantes.

A granulometria do CAG é um importante parâmetro de projeto, pois afeta a perda de carga, a lavagem do filtro e a taxa de adsorção em um filtro em coluna. Quanto menor o tamanho da partícula maior será a zona de transferência de massa e maior será a profundidade necessária do meio filtrante, ademais, partículas menores acarretam em maior perda de carga (Brady e Moran, 2012).

O tamanho efetivo também determina a duração das carreiras de filtração, ou seja, quanto maior o tamanho efetivo, as carreiras de filtração poderão ser mais longas, porém, menor será a taxa de adsorção. O tamanho efetivo do CAG varia, geralmente, de 0,3mm a 2,0mm (Brady e Moran, 2012).

O coeficiente de uniformidade é um fator importante para que o filtro se mantenha estratificado quando for feita a lavagem do meio, posto que a mistura entre os grãos saturados e não saturados afeta a frente de adsorção e, por conseguinte, a eficiência do processo de adsorção (Brandão e Silva, 2006). O coeficiente de uniformidade deve ter um valor máximo de 2,1 (AWWA, 2012), estando, preferencialmente, entre 1,5 e 1,8 (Masschelein, 1992).

3.3. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

As membranas agem como barreira seletiva, ao se aplicar uma força externa, para que haja o transporte e separação de determinados componentes presentes na solução. A seletividade da membrana pode variar de acordo com o tamanho dos poros ou propriedades físico-químicas dos polímeros presentes na membrana (Schneider e Tsutiya, 2001). As membranas podem ser sintéticas, porosas ou semipermeáveis, orgânicas ou inorgânicas.

No processo de separação por membranas não ocorrem transformações químicas ou biológicas (Schneider e Tsutiya, 2001). Os processos de separação por membranas se diferenciam pela capacidade e forma de separação do contaminante, tipo e magnitude da força motriz e pelo mecanismo de separação. A força motriz pode ser pressão, negativa ou positiva, ou potencial elétrico (Schneider e Tsutiya, 2001).

Os mecanismos de separação que ocorrem em um processo utilizando membranas são a exclusão por tamanho ou peneiramento, repulsão e a difusão. A exclusão por tamanho se dá quando o contaminante é maior que o tamanho máximo de poro da membrana, considerando uma membrana sem defeitos, neste caso o contaminante será completamente removido por peneiramento, em um processo com difusão controlada, caso este seja o mecanismo de rejeição do soluto. Entretanto, quando o contaminante é menor ele pode ser removido pelos mecanismos de exclusão de tamanho, repulsão de cargas ou por difusão, logo, haverá um residual mesmo que este não possa ser detectado pelos métodos analíticos utilizados (Duranceau e Taylor, 2011).

As membranas de OR e NF são capazes de remover compostos por peneiramento e difusão, ao passo que os patógenos e diversos orgânicos são removidos pelo primeiro mecanismo e a maioria dos contaminantes iônicos são removidos predominantemente por interações eletrostáticas (Duranceau e Taylor, 2011).

É importante ressaltar que para as membranas de NF e OR o transporte de massa do soluto se dá predominantemente pelo mecanismo de difusão, enquanto que, nas membranas de baixa pressão, MF e UF, predomina a convecção. A Tabela 3.5 sintetiza os processos de membrana de acordo com sua distribuição de tamanho dos poros, mecanismos de separação, pressão de operação e força motriz (Duranceau e Taylor, 2011).

Tabela 3.5. Processos de membranas, porosidade, mecanismos de separação e pressão de operação (modificado - Schneider e Tsutiya (2001), Aptel e Buckley (1996) e Duranceau e Taylor (2011)).

Processo	Distribuição de tamanho dos poros (μm)	Mecanismos de separação	Pressão de Operação (bar)	Força motriz
Microfiltração (MF)	0,1 a 0,2	Peneiramento	menor que 2	Pressão hidráulica
Ultrafiltração (UF)	0,01 a 0,1	Peneiramento	2 a 10	
Nanofiltração (NF)	0,01 a 0,001	Peneiramento+(adsorção/difusão, + repulsão)	5 a 40	
Osmose Reversa (OR)	menor que 0,001	Adsorção/difusão+ repulsão	8 a 200	
Eletrodíálise (ED)	-	-	-	Potencial elétrico

Outro mecanismo de separação é a chamada exclusão de Donnan, na qual ocorre a separação de íons com tamanhos menores que os poros da membrana. O potencial de Gibbs – Donnan acontece quando íons não-permeáveis são distribuídos de forma desigual entre duas soluções eletrolíticas separadas por membrana seletiva permeável, permitindo que determinados íons movimentem-se livremente entre as duas soluções (Krysinski e Tien, 1986) e, desta maneira, determinando a eficiência com a qual moléculas carregadas serão separadas. Esse efeito de natureza eletrostática se dá, quando o soluto é carregado, pelo fato de que normalmente as membranas de NF são carregadas negativamente para os valores mais comuns de pH de trabalho e esse efeito frequentemente predomina ou contribui no desempenho (Schafer *et al.*, 2005).

No caso de uma membrana carregada negativamente os “co-íons”, por exemplo, ânions com a mesma carga da membrana serão repelidos e, por conseguinte, a concentração desses co-íons na membrana será baixa e a taxa de transporte também. Desta maneira, o equilíbrio de Donnan é uma característica seletiva da membrana que depende de sua carga (Schafer *et al.*, 2005).

O processo de separação por membranas abrange três fluxos principais: alimentação, permeado e concentrado. Uma bomba é utilizada para pressurizar o conduto de alimentação, havendo uma válvula no conduto de concentrado para regular a pressão no conduto de alimentação (Schneider e Tsutiya, 2001). O esquema geral de um sistema de membranas é mostrado na Figura 3.8.

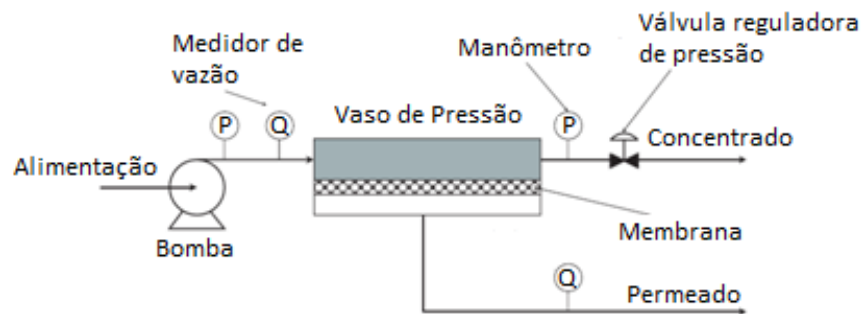


Figura 3.8. Esquema de funcionamento de um sistema de membranas (modificado - Mierzwa, 2006).

Nos sistemas de membranas, o fluxo pode ser tangencial (paralelo à membrana) ou frontal (perpendicular à membrana). Cada módulo de membrana do sistema possui uma pressão transmembrana (P_{tm}), perda de carga (ΔP) e um rendimento ou recuperação (Y). A pressão transmembrana, a perda de carga e a recuperação são representadas pelas Equações 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$P_{tm} = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p \quad \text{Equação (3.6)}$$

$$\Delta P = P_a - P_c \quad \text{Equação (3.7)}$$

$$Y(\%) = \frac{J_p}{J_a} \cdot 100 \quad \text{Equação (3.8)}$$

Onde:

P_a : pressão de alimentação;

P_c : pressão de saída ou do concentrado;

P_p : pressão do permeado;

J_p : fluxo de permeado;

J_a : fluxo de alimentação.

Dependendo de como é operado o sistema, a pressão de operação pode ser variável ou constante. Geralmente, a operação do sistema é feita com pressão de operação variável, de forma que a produção seja mantida constante, conservando-se o fluxo de permeado e, resultando em um aumento do tempo de filtração proporcional ao aumento da resistência a filtração (Schneider e Tsutiya, 2001).

A pressão de alimentação está associada ao tipo da membrana, fluxo, pressão osmótica, temperatura, pressão do permeado e mudanças que ocorreram no decorrer do tempo de operação. A compactação da membrana, por exemplo, ocorre quando ela é comprimida devido à pressão de operação (Bergman, 2005). As membranas de NF e OR, por necessitarem de pressões mais altas, são mais vulneráveis à compactação (Schneider e Tsutiya, 2001).

A obstrução, ou *fouling*, é um fenômeno que acontece devido ao depósito de partículas, compostos inorgânicos, orgânicos, sólidos em suspensão ou biofilmes na superfície da membrana. Já a concentração de polarização consiste em um fenômeno no qual ocorre o acúmulo de solutos na superfície da membrana maior do que na solução (Bergman, 2005), ou seja, se forma um gradiente de concentração da superfície da membrana em direção ao canal do concentrado. Esta concentração de solutos é um dos principais fatores de redução de fluxo nas membranas (Schneider e Tsutiya, 2001). Entretanto, caso os solutos sejam coloidais, não haverá impacto significativo no fluxo de permeado. Além disto, ao se tratar águas com compostos húmicos há indícios que ocorre uma redução da sensibilidade do fluxo de permeado com relação ao pH enquanto que há uma redução no fluxo de permeado para todos os valores de pH devido ao *fouling* (Aptel e Wiesner, 1996).

A produtividade é função do fluxo de água que permeia a membrana. O diâmetro dos poros, a porosidade e espessura da membrana, assim como a camada de concentração de polarização, a presença de tortas e *fouling* químico e biológico podem oferecer resistência à permeação, determinando o fluxo de água através da membrana (Schneider e Tsutiya, 2001).

O fluxo de água através da membrana é dado pela Equação 3.9.

$$J = \frac{P_{tm}}{\mu R_m} \quad \text{Equação (3.9)}$$

Onde:

P_{tm} : pressão transmembrana;

μ : viscosidade dinâmica da água;

R_m : resistência da membrana.

O fluxo pela membrana a uma determinada temperatura pode ser corrigido para se obter o fluxo a uma temperatura de referência por meio da Equação 3.10.

$$J_{p,ref} = \frac{\mu}{\mu_{ref}} J_p \quad \text{Equação (3.10)}$$

Onde:

$J_{p,ref}$: Fluxo de permeado de referência na temperatura de referência;

μ : viscosidade dinâmica da água na temperatura T;

μ_{ref} : viscosidade dinâmica da água na temperatura de referência;

J_p : Fluxo de permeado na temperatura T.

De acordo com Schneider e Tsutiya (2001), para realizar a comparação do fluxo entre duas membranas que foram operadas em temperaturas diferentes é necessário normalizar o fluxo para uma temperatura padrão.

O fluxo normalizado corresponde ao fluxo em determinado tempo sobre o fluxo inicial resultando em um valor adimensional, sendo assim, possível comparar os resultados de fluxo de duas membranas diferentes, por exemplo, quanto ao declínio e à variação ao longo do tempo de operação do sistema. Enquanto que, a rejeição de um soluto pela membrana é dada pela Equação 3.11.

$$R_s = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100 \quad \text{Equação (3.11)}$$

Sendo:

C_f : concentração de soluto na alimentação;

C_p : concentração de soluto no permeado.

O pH e a temperatura são parâmetros que possuem faixas de operação específicas para cada membrana que devem ser observadas para que a vida útil da membrana seja maximizada. A temperatura de operação pode modificar as características do material da

membrana, a viscosidade e densidade da água e a solubilidade de compostos que podem precipitar sobre a membrana. O aumento da viscosidade e densidade da água em temperaturas mais baixas influenciam diretamente os sistemas que possuem a pressão hidráulica como força motriz, podendo levar a uma redução na produção de permeado, enquanto que em temperaturas mais altas é possível operar com pressões mais baixas para determinado fluxo (Bergman, 2005).

As propriedades das membranas podem ser relacionadas com a rejeição do soluto e com o *fouling*, sendo assim essencial caracterizá-las. A Tabela 3.6 apresenta as características da membrana, do soluto e os efeitos causados sobre a rejeição de compostos.

Ao selecionar uma membrana deve-se considerar as características e disponibilidade de água, a necessidade de pré-tratamento e pós-tratamento, qualidade e quantidade de permeado a ser produzido, disposição dos resíduos gerados, necessidade de experimentos em bancada ou piloto e custos de implementação, operação e manutenção (Bergman, 2005).

Dependendo da qualidade do afluente, pode ser necessária uma etapa de pré-tratamento para que haja uma adequação da qualidade da água aos requisitos da membrana. O tipo de pré-tratamento depende da qualidade da água, do tipo de membrana e da configuração do sistema. O pré-tratamento permite que o tratamento por membranas seja mais efetivo, protegendo a membrana de fenômenos como o *fouling*, prolongando sua vida útil e reduzindo a frequência de lavagens (Bergman, 2005).

Os módulos são os elementos mais básicos do sistema de membranas, que contêm as membranas, as estruturas de suporte de pressão, vácuo ou corrente elétrica, os canais de alimentação e saída do permeado e do concentrado. Estes módulos têm arranjos físicos que limitam o acúmulo de material retido, maximizam a superfície da membrana por unidade de volume, além de evitar a contaminação do permeado pelo concentrado.

Os tipos de módulos mais usuais são os módulos com placas, módulos tubulares, módulos espirais, módulos com fibras ocas e módulos com discos rotatórios. Entretanto, geralmente, os módulos de folhas planas ou espirais são utilizados para membranas de NF e OR e os de membranas tubulares e de fibra oca são usados para a MF e UF (Schneider e Tsutiya, 2001). Este trabalho compreenderá as membranas de nanofiltração, de fluxo tangencial, com módulos em espiral.

Tabela 3.6. Características da membrana, soluto e seus efeitos sobre a rejeição (modificado - Schleicher, 2013).

Membranas		Solutos	
Parâmetro	Característica	Parâmetro	Característica
Peso molecular de corte (PMC)	É a massa da molécula rejeitada em 90% pela membrana (Van der Bruggen <i>et al.</i> ,1999), consiste em uma forma de mensurar a rejeição da membrana em termos de peso molecular (EPA, 2005). Esse parâmetro é uma estimativa grosseira, pois é fortemente influenciado por outras características da membrana e soluto.	pK _a - logaritmo da constante de dissociação ácida	Medida da facilidade da molécula em doar prótons. Quando esse valor se iguala ao pH da solução, há equilíbrio entre espécies ácidas e básicas. Valores de pH elevados aumentam a ionização negativa, aumentando as interações eletrostáticas com membranas negativas, levando a rejeição.
Ângulo de contato	É uma medida de hidrofobicidade da membrana (Bergman, 2005). Quanto maior, mais hidrofóbica; quanto menor, mais hidrofílica.	log Kow – coeficiente de partição octanol-água	Comparação da concentração de um soluto em fases imiscíveis de octanol e água. É uma medida da hidrofobicidade de um composto. O log D leva em consideração as partes ionizável e neutra, sendo dependente do pH.
Diâmetro médio dos poros e rugosidade média da membrana	São responsáveis pelo efeito de peneiramento e seletividade dos solutos. Alta rugosidade e grande diâmetro reduzem a rejeição. Ambos são afetados pela pressão de operação e pH.		
Potencial Zeta	Valor referente à carga superficial da membrana, para determinado valor de pH. Responsável pelas interações eletrostáticas com solutos iônicos.	Geometria molecular	O momento de dipolo da molécula pode interferir nas correlações entre remoção e geometria.
		Na maioria dos casos é uma estimativa grosseira do potencial de rejeição de solutos pela membrana.	
Rejeição de sais (NaCl e MgSO ₄)			

3.3.1. Membranas de Nanofiltração

As membranas de NF e de OR promovem a separação molecular (Schneider e Tsutiya, 2001). As membranas de NF podem ser utilizadas para o abrandamento da água, remoção de precursores de subprodutos da desinfecção e trihalometanos, pesticidas, cor e compostos orgânicos dissolvidos (Bergman, 2005). A presença de sólidos em suspensão, nos processos de nanofiltração, pode acarretar na formação de depósitos irreversíveis na membrana levando a necessidade de substituição da membrana (Duranceau e Taylor, 2011).

Geralmente, o peso molecular de corte (PMC) das membranas de nanofiltração está entre 200 e 1000Daltons (EPA, 2005). Desta forma, as membranas de NF removem compostos orgânicos e alguns íons, normalmente bivalentes, que estão dentro, ou acima, do intervalo do PMC (Duranceau e Taylor, 2011).

3.3.2. Membranas com Módulos em Espiral

Os módulos em espiral, mostrado na Figura 3.9, geralmente são utilizados com as membranas de alta pressão, nanofiltração ou osmose reversa. Este tipo de módulo tem como característica sua alta área específica de membrana, geralmente de 700 a 1000m²/m³.

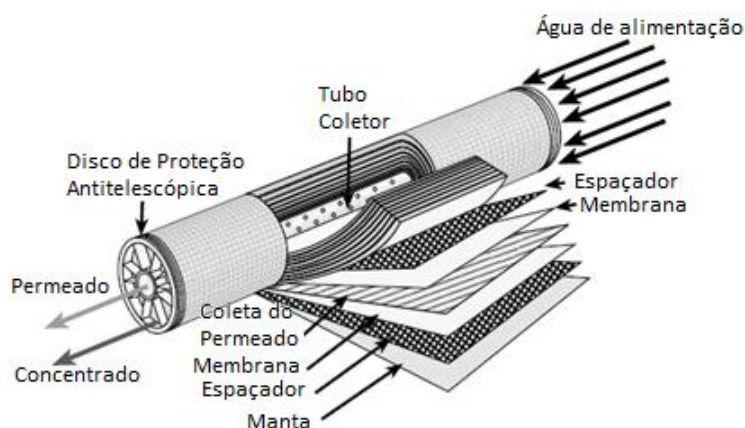


Figura 3.9. Elemento de membranas (Wagner, 2001).

O módulo é composto por tubos de pressão e de elementos de membranas espirais colocados no interior de um vaso de pressão. O elemento é um pacote de membranas e espaçadores enrolados em torno de um tubo central que coleta o permeado, enquanto que o canal de concentrado permanece aberto por espaçadores, no formato de telas, sendo que os

espaçadores são utilizados com o intuito de aumentar a turbulência e, por conseguinte, diminuir o fenômeno da concentração de polarização. Os canais de alimentação são delimitados por membranas dos dois lados (Schneider e Tsutiya, 2001).

A superfície porosa do suporte, por onde escoar o permeado, se localiza na superfície oposta das folhas de membrana é mantida em contato com um segundo espaçador, de tecido fino e poroso, com o intuito de manter o canal de água filtrada. Coloca-se o lado aberto dentro do tubo coletor, que fica no centro do elemento, constituindo uma espécie de pacote de infiltração. Já o elemento consiste em vários pacotes de infiltração acomodados lateralmente. A entrada de água bruta se dá por meio de canais abertos localizados nas laterais do cilindro, formado pelas membranas. A água de alimentação se escoar paralelamente ao tubo coletor (Schneider e Tsutiya, 2001).

Todo o módulo é revestido por uma manta que confere estabilidade ao rolo de membranas, além disto, o módulo possui dois discos de proteção antitelescópica nas duas extremidades para evitar o deslocamento longitudinal dos pacotes de membranas devido aos diferenciais de pressão. Para impedir que entre água de alimentação ou concentrado entre no espaço entre o elemento e a parede do vaso de pressão é colocado um anel de vedação (Schneider e Tsutiya, 2001), mostrado na Figura 3.10.

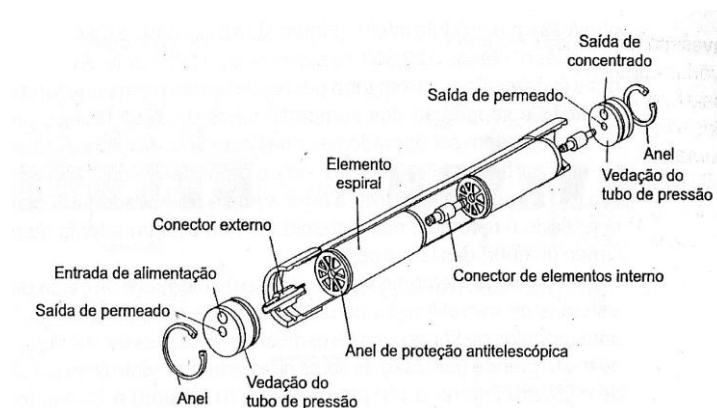


Figura 3.10. Seção transversal do módulo de membranas (Allegrezza, 1988 *apud* Schneider e Tsutiya, 2001).

A taxa de recuperação por elemento neste tipo de sistema varia de 5 a 15%, aproximadamente (Duranceau e Taylor, 2011). As membranas em espiral permitem o uso de configurações em série e em paralelo, promovendo maior vazão e taxa de recuperação globais, ou seja, é possível aumentar a vazão global promovendo a recirculação do concentrado, para uma determinada qualidade (Schneider e Tsutiya, 2001). Supondo um

sistema no qual a taxa de recuperação por vaso de pressão, associando seis módulos em série, é de 50% da vazão, combinando-se arranjos em paralelo e em série, é possível obter uma taxa de recuperação total de 75%, como representado na Figura 3.11.

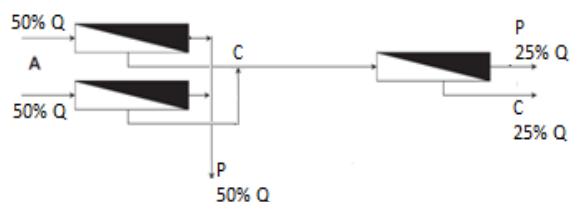


Figura 3.11. Exemplo de configuração com a taxa de recuperação de 75%.

A retrolavagem, geralmente, não é realizada em módulos espirais por causa do risco de bloqueio, por pedaços de tortas de filtro, dos canais de alimentação e por causar danos estruturais à membrana. No caso dos módulos em espiral, em sistemas de OR e NF, a lavagem pode ser realizada por meio do bombeamento do permeado na mesma direção do fluxo de água bruta. Nos sistemas de OR e NF a lavagem química é feita quando o sistema de membrana atinge a diminuição do fluxo normalizado em aproximadamente 10%, aumento da pressão em 15% ou aumento da passagem de sais normalizada em 5%, segundo Schneider e Tsutiya (2001).

3.4. REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR CARVÃO ATIVADO

Os estudos e uso de carvão ativado para a remoção de cianotoxinas da água de consumo humano estão em ritmo crescente. Os estudos de adsorção de microcistina em carvão ativado, por exemplo, Donati *et al.* (1993), Pendleton *et al.* (2001), Cook e Newcombe (2002), Müller *et al.* (2009), entre outros, são numerosos. Entretanto, comparativamente, para a cilindropermopsina são encontrados poucos estudos a respeito da adsorção em carvão ativado. Segundo a AWWA (2014), o carvão ativado, tanto em pó quanto granular, tem se mostrado uma alternativa eficiente para a remoção de cilindropermopsina da água.

Hoeger *et al.* (2004), estudou a ocorrência e a remoção de cianotoxinas, dentre elas a CYN e a MC, presentes naturalmente na água bruta de duas estações de tratamento australianas. O tratamento, em escala real, utilizado na estação 2 consistia em floculação/sedimentação, adição opcional de carvão ativado em pó (CAP), filtro de areia e cloração. As concentrações de CYN na água bruta atingiram 1,3µg/L, porém ao final do tratamento foram detectados apenas traços das toxinas, menos que 1µg/L. A CYN foi detectada por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas tandem (CL –EM/EM). A adição de carvão ativado em pó (CAP), 5mg/L, aumentou a remoção de MC em 13 a 34%.

De acordo com o estudo realizado por Ho *et al.* (2008), o CAP pode ser uma alternativa eficiente na remoção de CYN. Neste estudo foi avaliado o desempenho de dois CAPs, em escala de bancada, na remoção de CYN adicionada a água, com concentrações iniciais variando de 2,7 a 37,4µg/L, sendo um CAP a base de carvão mineral e ativado a vapor e o outro a base de madeira e ativado quimicamente, utilizando água do reservatório Hope Valley, na Austrália. Os dois CAPs, aparentemente, apresentaram capacidades de adsorção similares ao passo que a diferença entre seus parâmetros de equilíbrio estão dentro do erro experimental. A análise de CYN foi feita por meio do CLAE e para o ajuste dos dados foi utilizado o modelo de Freundlich. Neste estudo também foi prevista a taxa de adsorção de CYN, na água de um reservatório, pelo CAP utilizando o Modelo de Difusão por Superfície Homogênea (HSDM). Por meio desse modelo foi prevista uma dose de 25mg/L de CAP para reduzir uma concentração inicial de 5µg/L para menos de 1µg/L.

Ho *et al.* (2011) estudou a aplicação de dois CAPs minerais ativados a vapor, porém com características distintas, em escala de bancada, para a remoção de CYN e MC adicionadas na água proveniente de três estações de tratamento diferentes, com concentração inicial de 20µg/L de CYN. Os CAPs foram capazes de remover a CYN e MC eficientemente das duas águas estudadas, porém o CAP com menor tamanho efetivo, menor área superficial BET e menor densidade aparente apresentou melhor desempenho. Para a remoção de CYN foi necessária uma dose de 25mg/L, para uma das águas estudo, e 50mg/L, para as outras, para alcançar um valor menor que 1µg/L. Neste estudo, não foi observada diferença quando se adotou tempos de contato de 30, 45 e 60min, assim como o efeito da qualidade da água foi mínimo. Para analisar as cianotoxinas foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e o ajuste dos dados foi feito pelo modelo de Freundlich.

Costa *et al.* (2012) estudaram cinco CAPs produzidos no Brasil e um de origem alemã, em escala de bancada, analisando a capacidade adsorptiva e o desempenho do carvão quanto à remoção de cilindrospermopsina adicionada à água deionizada, com concentração inicial de $52,5 \pm 3,9$ µg/L de CYN. Quase todos os CAPs avaliados foram capazes de remover eficientemente a CYN, mas diferiram entre si pelas eficiências de remoção, apontando que a adsorção é altamente dependente das características físicas e químicas do carvão ativado. Neste estudo, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Freundlich e as análises de quantificação de CYN foram realizadas pelo método ELISA.

Em geral, quanto maior for a área superficial BET do carvão, maior será a capacidade adsorptiva, entretanto, no estudo conduzido por Costa *et al.* (2012), percebeu-se que o carvão com maior eficiência na remoção de cilindrospermopsina não possuía a maior área BET entre todos os carvões avaliados, indicando que outros fatores, como a distribuição de tamanho e conformação dos poros do carvão, bem como a conformação e tamanho da molécula, influenciam no processo de adsorção.

Além disso, Costa *et al.* (2012) realizaram uma simulação, no *software ACD/ChemSketch/3DViewer versão 12.01*, de distâncias internucleares da molécula de cilindrospermopsina mostrando que a molécula de CYN é capaz de entrar em um poro de até 8Å dependendo da orientação de entrada, ou seja, a probabilidade de adsorção de CYN em microporos primários é reduzida, enquanto que a CYN pode ser facilmente adsorvida em microporos secundários e mesoporos, independente da sua orientação ou conformação.

A remoção de CYN por quatro CAGs diferentes, produzidos no Brasil, foi estudada por Mariano *et al.* (2014), em escala de bancada, utilizando água deionizada acrescida de CYN. Os desempenhos dos carvões estudados são apresentados na Figura 3.12. O CAG2 era origem mineral e os CAG 3, 4 e 5 eram de origem vegetal. O carvão que apresentou melhor desempenho, CAG 2, possuía um maior volume de mesoporos e microporos secundários, ademais, a melhor eficiência do CAG 2 também foi atribuída às características químicas da superfície do carvão em virtude de sua matéria prima de origem, betuminoso (mineral), e processo de ativação. Desta forma, o estudo de Mariano *et al.* (2014) reforça os resultados obtidos na simulação realizada por Costa *et al.* (2012).

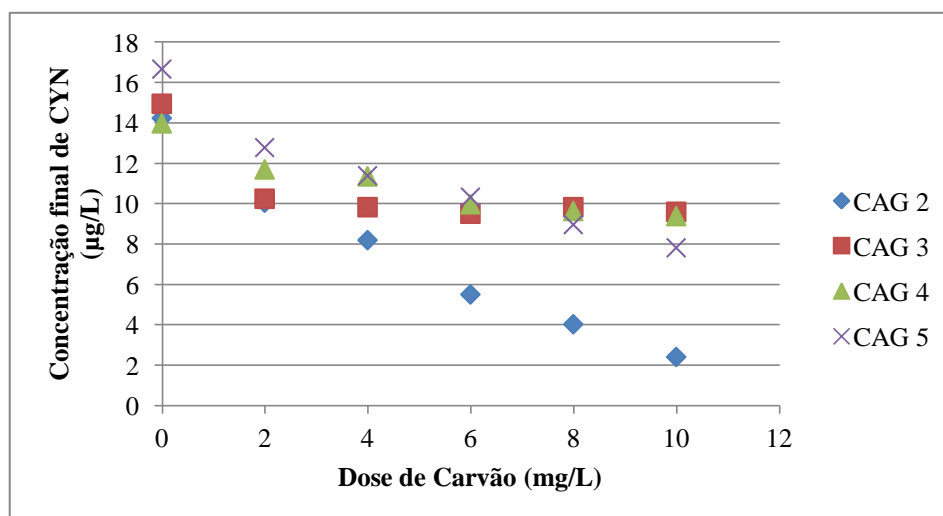


Figura 3.12. Gráfico: Dose de Carvão *versus* Concentração final de CYN (Mariano *et al.*, 2014).

Os outros três CAGs analisados, no estudo de Mariano *et al.* (2014), dois derivados de coco (CAGs 3 e 4) e um de pinho (CAG 5), apresentaram eficiências de remoção semelhantes. Porém, é possível observar que os CAGs 2 e 5 parecem ainda não terem atingido a fase assintótica, ao contrário dos CAGs 3 e 4, os quais podemos ver claramente que são assintóticos em relação ao eixo das abscissas a partir da dosagem de carvão de, aproximadamente, 6 a 10mg/L, como mostrado nos resultados obtidos por Mariano *et al.* (2014) na Figura 3.12. Neste estudo, para a quantificação das concentrações de CYN, foi utilizado o método ELISA e os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Freundlich.

A Tabela 3.7 apresenta uma síntese dos estudos de remoção de cilindrospermopsina por carvão ativado.

Tabela 3.7. Síntese dos estudos de remoção de cilindrospermopsina por carvão ativado.

Referência	Escala, carvões e técnicas utilizadas	Água	Principais conclusões
Hoeger <i>et al.</i> (2004)	Real - CAP	Duas estações de tratamento	A CYN foi removida de uma concentração de 1,3µg/L para menos de 1µg/L.
Ho <i>et al.</i> (2008)	Bancada -2 CAPs: mineral ativado a vapor e de madeira ativado quimicamente. Usou o HSDM.	Reservatório Hope Valley	Os CAPs foram eficientes na remoção de CYN e apresentaram capacidades adsorptivas similares.
Ho <i>et al.</i> (2011)	Bancada - 2 CAPs: minerais e ativados a vapor	Três estações de tratamento	Os CAPs foram capazes de remover a CYN eficientemente das águas estudadas, não sendo observada diferença quanto aos tempos de contato de 30, 45 e 60min, assim como o efeito da qualidade da água foi mínimo.
Costa <i>et al.</i> (2012)	Bancada - 5 CAPs. Simulou as distâncias internucleares da molécula de CYN.	Deionizada	Quase todos os CAPs foram eficientes na remoção de CYN. A distribuição do tamanho e conformação dos poros do carvão, o formato e tamanho da molécula podem influenciar. A adsorção de CYN em microporos primários tem probabilidade reduzida, mas pode ser adsorvida em microporos secundários e mesoporos, independente de sua orientação ou conformação.
Mariano <i>et al.</i> (2014)	Bancada - 4 CAGs: CAG2 (betuminoso), CAG3 e 4 (coco) e CAG5 (pinho)	Deionizada	O CAG2 apresentou melhor desempenho, maior volume de mesoporos e microporos secundários. As características químicas da superfície do carvão e o modo de ativação também influenciaram a adsorção.

Os estudos publicados a respeito da adsorção de cilindropermopsina em carvão ativados são poucos e, de certa forma, há poucas informações. Esta situação persiste e, desta forma, é essencial a contribuição neste assunto por meio da pesquisa e aprofundamento nos mecanismos, desempenho e comportamento dos carvões ativados de acordo com suas características e externalidades.

3.5. REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR NANOFILTRAÇÃO

De acordo com a AWWA (2014), a remoção de cilindropermopsina pode ser eficaz utilizando-se a tecnologia de nanofiltração, porém é recomendada a realização de testes específicos já que a eficiência de remoção da membrana depende da distribuição do tamanho do poro, qualidade da água a ser tratada e de outras características.

Dixon *et al.* (2011) estudaram a remoção de metabólitos de cianobactérias, MC, CYN, MIB e geosmina, adicionadas em duas águas tratadas, das estações de tratamento de Palmer e Myponga, na Austrália, por meio de nanofiltração, utilizando uma unidade de teste de membranas em escala de bancada, com as membranas NF-90 e NF-270 da *Dow Filmtec*, NTR7450 da *Hydranautics* e a Desal 5 DK da *GE Osmonics*. A água da estação de Myponga possuía maior quantidade de matéria orgânica e foi tratada por floculação, flotação por ar dissolvido e filtração, enquanto que, a água da estação de Palmer foi tratada por coagulação com cloridrato de alumínio e ultrafiltração.

De acordo com Dixon *et al.* (2011), as membranas de nanofiltração podem ser efetivas na remoção de microcontaminantes orgânicos, tais como os metabólitos de cianobactérias, devido as suas propriedades quanto à exclusão por tamanho. A remoção de CYN, com concentração inicial de 16µg/L, nas duas águas, para as membranas NF-90, NF-270 e Desal 5 DK ficou entre 90 e 100%. Além disso, neste estudo o efeito do *fouling* orgânico foi desprezível para a remoção de CYN. A remoção de CYN seguiu uma tendência de acordo com o peso molecular de corte (PMC) da membrana, indicando que o mecanismo dominante foi a exclusão por tamanho. Para a análise de CYN foi utilizado o CLAE.

A falta de estudos publicados sobre a remoção de CYN por NF foi constatada no levantamento bibliográfico realizado, o que indica a importância deste estudo para a contribuição de conhecimentos no uso da NF no tratamento de água para abastecimento contendo CYN.

4. METODOLOGIA

O trabalho experimental, compreendendo os ensaios com CAG e NF em escala de bancada, assim como, a caracterização das águas de estudo, a quantificação do contaminante e as análises de concentração de CYN foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB).

4.1. CULTIVO DE *C. raciborskii* E PRODUÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA

O cultivo da cepa de *C. raciborskii*, produtora de cilindropermopsina, foi realizado na sala de cultivo localizada no Laboratório de Saneamento Ambiental da UnB sob condições controladas de temperatura, $24 \pm 1^\circ\text{C}$ e fotoperíodo, 12 horas, de acordo com o estudo realizado por Carneiro (2005) para a otimização do cultivo, apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Cultivo de *C. raciborskii* na sala de cultivo do Laboratório de Saneamento Ambiental da UnB.

A repicagem do cultivo foi realizada na fase de crescimento exponencial das células, quando há maior produção de cilindropermopsina (Carneiro, 2005), com cerca de 10^7 cél/mL (Silva, 2005). Ademais, o processo de repicagem foi feito na capela de fluxo laminar para diminuir os riscos de contaminação.

Uma fração destas células, em crescimento exponencial, foi adicionada a nove partes de meio de cultura ASM-1 com pH em torno de 7 a 8, esterilizados previamente. Além disto, os frascos foram aerados, com ar filtrado, quando atingido mais de 1/3 do frasco. A repicagem do cultivo resultou no aumento da quantidade de volume produzido com células

na fase exponencial, uma vez que se divide em frações e as células crescem em novos meios.

Em seguida, o cultivo foi submetido ao processo de gelo e degelo por três vezes consecutivas para que as toxinas intracelulares fossem liberadas para o meio líquido por meio do rompimento da membrana celular. Essa suspensão foi acondicionada, levada ao congelador e, logo, usada para a preparação de amostras de água.

A remoção dos fragmentos de células lisadas foi feito por meio da filtração em microfibras de vidro, com diâmetro do poro de 1µm, e, logo após, em membrana de éster de celulose, com diâmetro do poro de 0,45µm. O produto obtido era constituído da toxina, CYN, e de outros compostos intracelulares.

4.2. ÁGUAS DE ESTUDO

Para a realização deste trabalho foram estudadas duas águas, a água de estudo I, que consistia de material lisado do cultivo, diluída em água deionizada e a água de estudo II, que era constituída de material lisado do cultivo e água do lago Paranoá, de modo que foi possível analisar uma situação em que há apenas a CYN e outros produtos da lise celular e outra mais próxima à situação real, na qual há diversos outros componentes presentes na água além daquele que se deseja remover.

No estudo de remoção por CAG, foi possível realizar a comparação da adsorção da CYN pelo CAG em água deionizada com a toxina, CYN, e compostos intracelulares, e em um meio no qual havia presença da matéria orgânica natural (MON) e outros compostos presentes na água do lago. Já no estudo por membranas, o estudo com os dois tipos de água possibilitou a comparação e análise dos níveis de rejeição da membrana quanto a CYN em presença ou não de outros compostos presentes na água do lago Paranoá, e a influência do *fouling* no processo.

A Tabela 4.1 apresenta as características da água bruta do lago Paranoá usada nos experimentos com CAG.

Tabela 4.1. Características da água bruta do lago Paranoá usada nos experimentos de CAG.

Parâmetro	Valor
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	34
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	18
Turbidez (uT)	13,4

A água do lago Paranoá utilizada nos experimentos de NF e CAG foi coletada próximo à Ponte do Bragueto, local indicado na Figura 4.2.

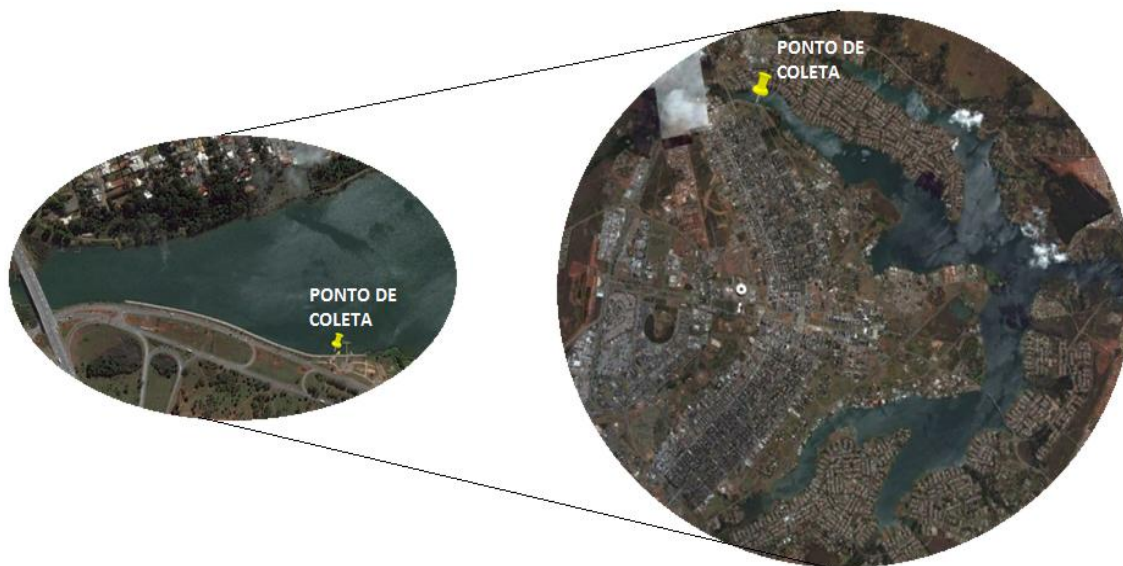


Figura 4.2. Ponto de coleta da água do lago Paranoá usada nos experimentos de NF e CAG.

4.3. EXPERIMENTOS COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

4.3.1. Seleção do CAG

A seleção do CAG utilizado neste trabalho foi feita com base nos estudos realizados por Mariano *et al.*(2014) para a remoção de cilindrospermopsina. Todos os CAGs utilizados por Mariano *et al.*(2014) foram produzidos no Brasil.

O CAG 2, betuminoso, foi escolhido devido ao seu bom desempenho, nos experimentos realizados por Mariano *et al.* (2014), e maior volume de mesoporos. Além disto, o CAG 2 foi selecionado, principalmente, pelo fato de parecer ainda não ter atingido a fase assintótica no gráfico de dosagem de carvão *versus* concentração final de cilindrospermopsina, como se pode ver na Figura 3.12 do item 3.3, desta forma, pretende-se avaliar seu comportamento com dosagens mais altas na remoção do contaminante estudado.

As características físicas do CAG selecionado são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Características físicas dos carvões ativados a serem estudados (Mariano *et al.*, 2014).

Características	CAG2
Matéria Prima	Betuminoso
Número Iodo (mg/g)	931
Índ. Azul de Metileno (mg/L)	142
Índice de Fenol (g/L)	3,5
Massa Específica Ap. (g/cm ³)	0,42
Massa Específica Real (g/cm ³)	1,92
Umidade (%)	14,02
Cinzas (%)	9,34
Material Volátil (%)	9,23
Carbono Fixo (%)	81,42
Área BET (m ² /g)	1107
Volume Microporos (cm ³ /g)	1,09
Volume Mesoporos (cm ³ /g)	0,47
Volume Macroporos (cm ³ /g)	0,12
D Microporo HK (A)	4 a 9

4.3.2. Determinação de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para determinar a capacidade adsortiva do carvão ativado para determinado composto, neste caso, a CYN. A determinação das isotermas foi feita de acordo com a norma D3860-98 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2008a).

De acordo com a ASTM (2008a), geralmente, 2 horas são o suficiente para atingir o equilíbrio, além do que, para a aplicabilidade do carvão ativado em situação real, um tempo de contato maior do que 2 horas se torna inviável para ser usado no tratamento de água. Desta maneira, o tempo de contato de 2h foi utilizado nos experimentos para a determinação das isotermas.

Seguindo a recomendação da ASTM, as amostras de CAG foram pulverizadas para que fosse efetuada a dosagem do carvão ativado. Primeiramente, foi feita uma suspensão e, posteriormente, retirado o ar dos interstícios do carvão colocando-o em um dessecador por 24 horas e aplicando-se uma subpressão de aproximadamente 600mmHg. O volume da amostra e a massa de carvão ativado foram definidos por meio de testes nos quais foram utilizadas diferentes doses e níveis de agitação verificando-se em qual situação havia maior homogeneidade das amostras. As doses de carvão ativado utilizadas foram mantidas na

faixa de 0 a 20mg/L, considerando a necessidade de avaliar o desempenho do CAG 2, de acordo com a Figura 3.12 do item 3.3.

O pH foi corrigido para 6,5, usando NaOH, nas águas de estudo, anteriormente à adição do carvão. Estudos realizados por Pendleton et al. (2001) e Cook e Newcombe (2002 e 2008) mostram que a solução e a química da superfície, por exemplo, o pH e a carga superficial do carvão ativado em pó, têm influência mínima na adsorção de metabólitos das cianobactérias. Desta forma, a correção do pH foi realizada para que fosse possível a comparação dos resultados com o estudo realizado com membranas de nanofiltração. O processo de agitação foi realizado à temperatura constante de 25°C e velocidade de 205rpm utilizando o equipamento de agitação orbital, *Shaking Incubator Small SI-600R*, como na Figura 4.3.



Figura 4.3. Equipamento usado para a agitação nos experimentos de CAG - *Shaking Incubator Small SI-600R*.

A primeira amostra foi agitada pelo tempo de contato de 2h, porém sua dosagem de CAP foi nula, enquanto que nas outras amostras foram adicionadas diferentes doses de CAP, de 4, 8, 12, 16 e 20mg/L. A Figura 4.4 mostra um esquema da determinação da capacidade adsorptiva do carvão ativado usado, fixando-se o tempo e variando a dosagem. O experimento foi realizado para cada água de estudo utilizando o CAG2.

Logo após o tempo de contato, as amostras foram filtradas em membrana de 0,2 μ m, a fim de remover o carvão, e acondicionadas para análise de CYN no filtrado. Em seguida à

filtração, foi realizada a medição de pH e condutividade das amostras. Para cada amostra foram coletadas dois volumes de aproximadamente 10mL, sendo um deles para o teste ELISA e outro para a medição da absorbância, UV_{254nm} , correspondente.

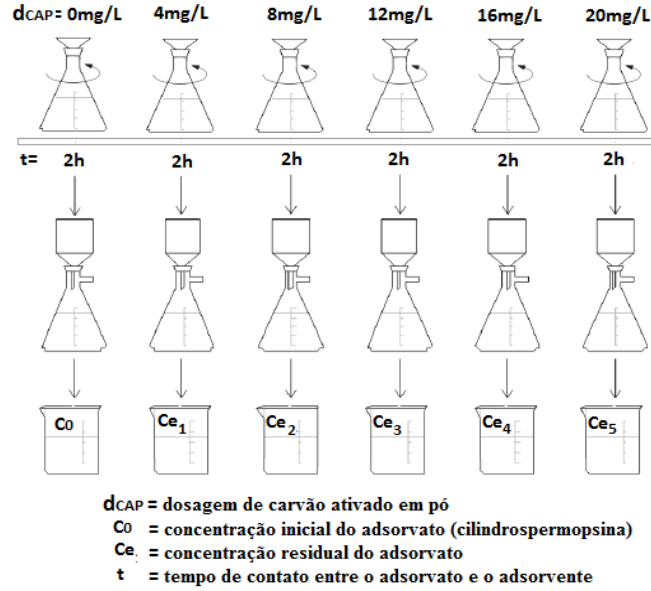


Figura 4.4. Esquema do experimento para determinar a capacidade adsorptiva do carvão (modificado - Zago, 2010).

Logo após o tempo de contato, as amostras foram filtradas em membrana de $0,2\mu m$, a fim de remover o carvão, e acondicionadas para análise de CYN no filtrado. Em seguida à filtração, foi realizada a medição de pH e condutividade das amostras. Para cada amostra foram coletadas dois volumes de aproximadamente 10mL, sendo um deles para o teste ELISA e outro para a medição da absorbância, UV_{254nm} , correspondente.

As membranas usadas para a filtração das amostras com carvão foram secadas em mufla, a $78^\circ C$ por um dia, e pesadas. A partir da determinação da massa de carvão correspondente, retidas nas membranas de filtração, a massa de CYN adsorvida por unidade de carvão ativado (q_e) é calculada conforme a Equação 4.1.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{d_{CAP}} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde:

C_0 : concentração de CYN antes do tratamento por carvão ativado;

C_e : concentração de CYN depois do tratamento por carvão ativado;

d_{CAP} : dosagem de CAP.

Com base nos resultados obtidos, as isotermas de Freundlich e Langmuir puderam ser traçadas utilizando-se as equações linearizadas.

A Figura 4.5 resume os experimentos realizados com carvão ativado.

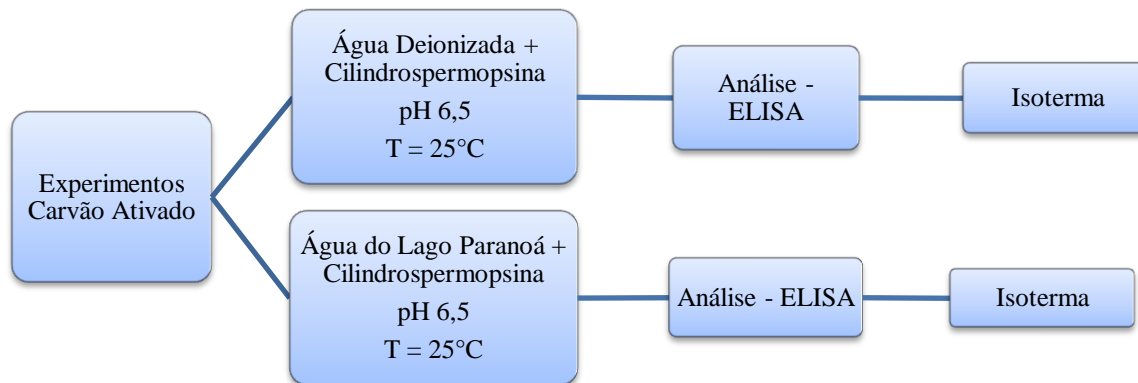


Figura 4.5. Fluxograma dos experimentos de carvão ativado.

4.4. EXPERIMENTOS COM MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

A metodologia utilizada para a realização dos ensaios de nanofiltração em escala de bancada foi baseada nos trabalhos de Amorim (2007) e Schleicher (2013), de modo que fosse possível comparar os dados obtidos com outros contaminantes.

4.4.1. Características das membranas

Os experimentos foram realizados com as membranas DESAL-DK e NF-270. As membranas utilizadas nos experimentos são planas, retangulares e compostas, constituídas de uma camada densa de poliamida imediatamente acima de um suporte de polissulfona. As membranas em estudo têm 19,1cm de largura e 14cm de comprimento resultando em 267,4cm², entretanto a área efetiva de filtração corresponde a 140cm² (Schleicher, 2013). A Tabela 4.3 apresenta as características das membranas estudadas.

Tanto a NF-270 como a DESAL-DK apresentam o PMC menor do que o peso molecular da molécula em estudo, CYN (415Da). A NF-270 é uma membrana aberta de nanofiltração, enquanto que, a DESAL-DK é uma membrana restritiva acarretando em diferenças no fluxo típico de água. Segundo Schleicher (2013), a membrana NF-270 produziu um fluxo aproximadamente 3 vezes maior do que a DESAL-DK em experimentos realizados com hormônios e bisfenol A, sob os mesmos parâmetros operacionais.

Tabela 4.3. Características das membranas NF-270 e DESAL-DK (modificado - Schleicher, 2013).

Parâmetros	NF-270	DESAL-DK
PMC	155 (D)	150 a 300 (A)
Rejeição de Sal (%)	40 (NaCl) (B)	98 (MgSO ₄) (A)
Potencial Zeta (mV)	-19,4 (pH = 6) (B)	-15 (pH = 6,5) (C)
Diâmetro médio dos poros (nm)	0,84 (B)	0,47 (E)
Ângulo de contato (°)	27 (D)	58,3 (F)
Permeabilidade para água (L. m ⁻² . h ⁻¹ . bar)	13,5 (B)	5,4 (A)
Tolerância de pH em 25°C, com operação contínua	3 a 10 (A)	2 a 11 (A)
A: Fabricante; B: Nghiem <i>et al.</i> , 2007; C: Al-amoudi <i>et al.</i> , 2007; D: Boussu <i>et al.</i> , 2006; E: Zhang <i>et al.</i> , 2006; F: Norberg <i>et al.</i> , 2007.		

A primeira membrana possui baixa rejeição de sais e a segunda, alta rejeição. Próximo ao valor de pH adotado, 6,5, as duas membranas possuem potencial zeta negativo indicando carga superficial negativa nas membranas. Nesta faixa de pH a CYN apresenta carga líquida positiva, sendo assim, são esperadas interações eletrostáticas. Entretanto, na presença de outros compostos, pode haver o favorecimento da passagem de compostos com carga negativa, mas como as duas membranas possuem potenciais semelhantes espera-se que haja desempenho análogo com relação a este parâmetro. Este pH foi escolhido por ser, aproximadamente, o pH natural da água do lago Paranoá.

Os ângulos de contato das membranas diferem-se bastante, sendo que a NF-270 é moderadamente hidrofílica e a DESAL-DK, fortemente hidrofóbica, então, esta última possui maior capacidade de realizar interações hidrofóbicas com o contaminante, a CYN. A NF-270 é bem mais permeável para a água do que a DESAL-DK.

4.4.2. Sistema de nanofiltração de bancada: funcionamento e operação

O sistema de membrana, Figura 4.6 foi operado com fluxo tangencial com o intuito de simular a operação do trecho de um módulo com membrana em espiral.

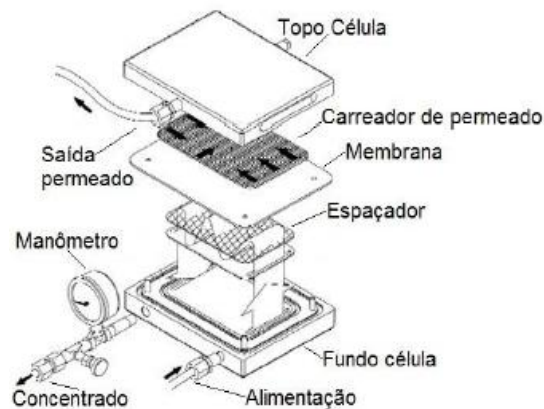


Figura 4.6. Esquema da célula de filtração e seus componentes (modificado - Fabricante).

O sistema utilizado é composto de:

- bomba centrífuga multistágio com 0,5cv de potência e 80m.c.a de pressão para 0,6m³/h de vazão;
- célula de filtração em aço inox, que reduz as perdas/modificações dos solutos, com pressão máxima de trabalho de 6900kPa conjuntamente com um manômetro com precisão de 2bar para medir a pressão de fechamento da célula e uma bomba manual de pressão máxima de 70bar;
- manômetro com precisão de 200psi e pressão máxima aferível (medida) de 1500psi;
- reservatório de alimentação em aço inox com volume nominal de 25L;
- rotâmetro em acrílico com fluxo máximo de 32LPM;
- tubulação e acessórios em aço inox com 1" de diâmetro;
- sistema de resfriamento e;
- estruturas internas, tais como, coletor de permeado e espaçador em materiais poliméricos, sendo o espaçador, do tipo alto *fouling*, com espessura de 1,65mm.

O sistema, mostrado na Figura 4.7, consiste basicamente no bombeamento da solução, sob pressão, do reservatório para a célula de filtração na qual o permeado e o concentrado saem por tubulações distintas. O controle da pressão de trabalho da célula é efetuado por meio de um registro agulha localizado na saída de concentrado, a pressão medida pelo manômetro e a vazão de concentrado, pelo rotâmetro. O concentrado e o permeado são recirculados, ou

seja, retornaram ao reservatório de alimentação, sendo que, o permeado foi recirculado manualmente e sua vazão foi quantificada volumetricamente.

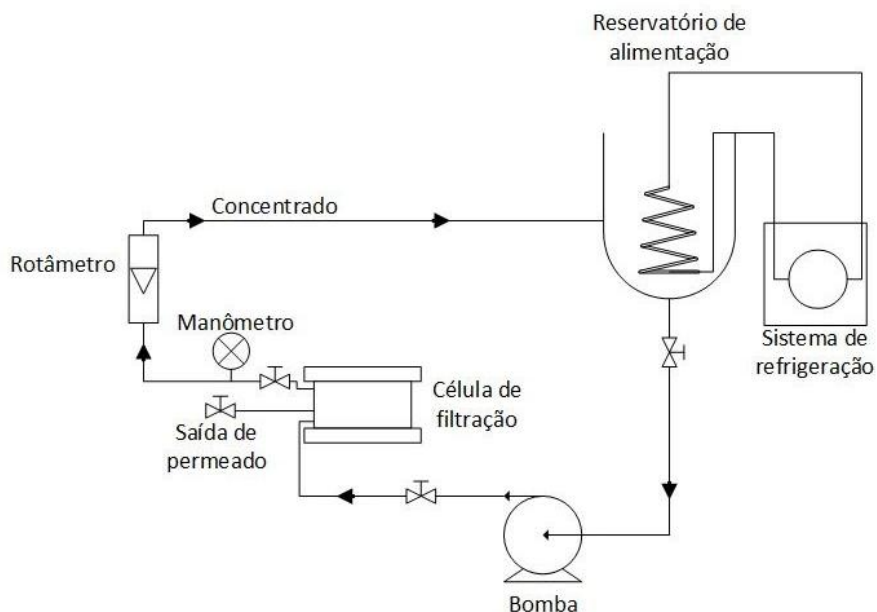


Figura 4.7. Esquema do sistema de nanofiltração (modificado - Schleicher, 2013).

O espaçador, do tipo alto *fouling*, foi responsável por reduzir o efeito concentração de polarização na superfície da membrana por meio do aumento da turbulência no canal de adução (entrada) da célula de filtração, além de simular a operação de um módulo de membrana em espiral.

Como o sistema foi operado com pressões altas, a célula de separação foi comprimida por um suporte, utilizando uma bomba hidráulica manual, para que a célula não abrisse ao longo da operação, tal como mostrado na Figura 4.8. Além disso, o reservatório de alimentação foi refrigerado para evitar altas temperaturas devido à transferência de calor decorrente da operação da bomba.



Figura 4.8. Bomba manual para compressão da célula (Fabricante).

A pressão utilizada como parâmetro operacional por Schleicher (2013), de aproximadamente 8,3bar, foi usada como referência. Similarmente, os parâmetros operacionais de Schleicher (2013), apresentados na Tabela 4.4, também foram utilizados como referência, tendo em vista que os compostos analisados pelo autor, estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol e bisfenol A, possuem peso molecular de respectivamente 270, 272 e 296,4 e 228Da, sendo menores do que o peso molecular da cilindropermopsina, 415Da, possibilitando o uso dos mesmos parâmetros operacionais.

Tabela 4.4. Parâmetros operacionais dos experimentos de nanofiltração (modificado - Schleicher, 2013).

Parâmetro	Condição/Valor
Velocidade Tangencial (m/s)	0,3
Fluxo de concentrado (LPM)	3,8
Pressão (bar)	Aprox. 8,3

Os experimentos de nanofiltração foram realizados com pH de, aproximadamente, 6,5 e temperatura de 25° C, para a água deionizada e para a água do lago Paranoá contendo cilindropermopsina. A partir dos experimentos com a matriz contendo água deionizada foi possível analisar o desempenho do processo e a interação entre a membrana e o soluto sem interferências, enquanto que, para a matriz com a água do lago Paranoá foi avaliada a interferência de outros compostos presentes na água do lago, bem como a MON, na rejeição da CYN pela membrana e a influência no *fouling*.

Para os experimentos com membrana de NF, a água do lago Paranoá passou por um pré-tratamento que consiste em microfiltração, em escala de bancada, com uma membrana de 0,45 μ m obtendo-se uma água com baixa turbidez para ser utilizada na unidade de nanofiltração. Desta forma, foram removidos a matéria em suspensão e alguns colóides restando a matéria dissolvida e a matéria orgânica, promotores do *fouling*. Este pré-tratamento foi realizado com o intuito dos ensaios se aproximarem mais de uma situação real de tratamento desta água para consumo humano. O experimento de NF foi realizado em quatro etapas, de acordo com Schleicher (2013).

A primeira etapa envolveu a preparação da membrana inserindo-a em água deionizada por um período de 12 horas para retirar os compostos usados na conservação da membrana, além de circular 20L de água destilada pelo sistema sem espaçador para a remoção de impurezas e traços de solutos que estivessem presentes, resultando na limpeza do sistema.

A segunda etapa consistiu na compactação da membrana, efetuada passando-se água deionizada pelo sistema, por 1 hora, medindo-se a produção de permeado em intervalos de 20 em 20 minutos para que fosse possível estimar a permeabilidade das membranas. Para a compactação da membrana foi usada a pressão de concentrado igual a operacional, em torno de 8,3bar.

O ensaio propriamente dito constituiu a terceira etapa, na qual houve a homogeneização da CYN no reservatório, ajuste de pH, com NaOH ou HCl, abertura do registro do permeado, seguido do ajuste da pressão do sistema e vazão de concentrado. O tempo de operação do sistema foi de 8 horas, ao longo do qual foram coletadas amostras, de concentrado e permeado, de 30 em 30 minutos nas duas primeiras horas de operação e de uma em uma hora até a última coleta. Para cada amostra de concentrado e permeado coletadas foram separadas duas alíquotas de aproximadamente 10mL, sendo uma delas para a quantificação da toxina com o teste ELISA e outra para a medição da absorbância correspondente. As amostras foram armazenadas em local refrigerado até que fosse efetuada a análise. A maior quantidade de amostras no começo da operação se dá devido à maior instabilidade da rejeição de soluto.

A quarta etapa se caracterizou pela análise das amostras retiradas do sistema, quantificando-se a concentração de CYN no permeado e no concentrado, feita pelo método ELISA.

A Figura 4.9 resume os experimentos realizados com membranas de nanofiltração.

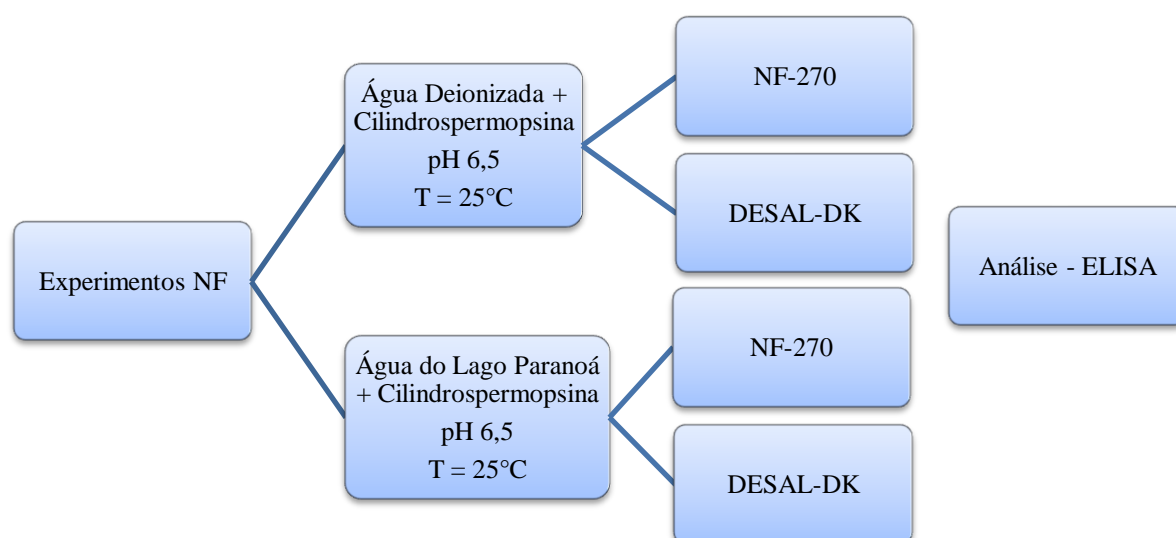


Figura 4.9. Fluxograma dos experimentos de nanofiltração.

Tanto para os experimentos de nanofiltração quanto com carvão ativado granular optou-se por utilizar o pH próximo ao da água do Lago Paranoá, pH 6,5, e temperatura de 25° C com o objetivo dos resultados poderem ser comparados.

A temperatura foi escolhida em função do carvão ativado, devendo ser utilizado em uma faixa de temperatura de 20 a 35°C, sendo que a 35°C há uma diminuição da reação química enquanto que a membrana possui temperatura máxima de operação de aproximadamente 50°C e, segundo Al-Amoudi (2006), a membrana DK, por exemplo, não sofre alterações significantes em seu potencial zeta na faixa de 20 a 34°C. Além disto, Ho *et al.* (2008) e Ho *et al.* (2011) também utilizaram a temperatura de 25° C nos experimentos com carvão ativado obtendo-se bons resultados.

O valor de pH, 6,5, escolhido em virtude de se optar por uma aplicação mais próxima a real no tratamento de água para consumo humano, apesar do potencial zeta das membranas serem negativos para valor de pH escolhido e a CYN, de acordo com Walker (2015), ter carga líquida positiva e, segundo Ho *et al.* (2011), em uma faixa de pH de 6,0 a 8,5, a CYN possuir carga neutra.

4.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

Os parâmetros monitorados e os métodos analíticos utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros monitorados e métodos analíticos utilizados.

Parâmetros	Métodos Analíticos
pH	Potenciométrico
Absorbância, UV _{254nm}	Espectrofotométrico
Concentração de CYN	Enzyme Linked Immunosorbent Assay (ELISA)

O ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) é um imunoensaio, que consiste na identificação de um antígeno, a toxina, por meio de anticorpos específicos capazes de se ligarem ao antígeno. Também é acrescentado à mistura um conjugado, composto de antígeno ligado a enzima, que possui uma cor característica, desta forma, há uma competição entre a toxina e o conjugado pelos sítios disponíveis para ligação no anticorpo, ou seja, quando não há toxina, o anticorpo ocupa todos os sítios resultando em uma coloração escura (Azevedo e Magalhães, 2006 e Brasil, 2004), como apresentado na Figura 4.10.

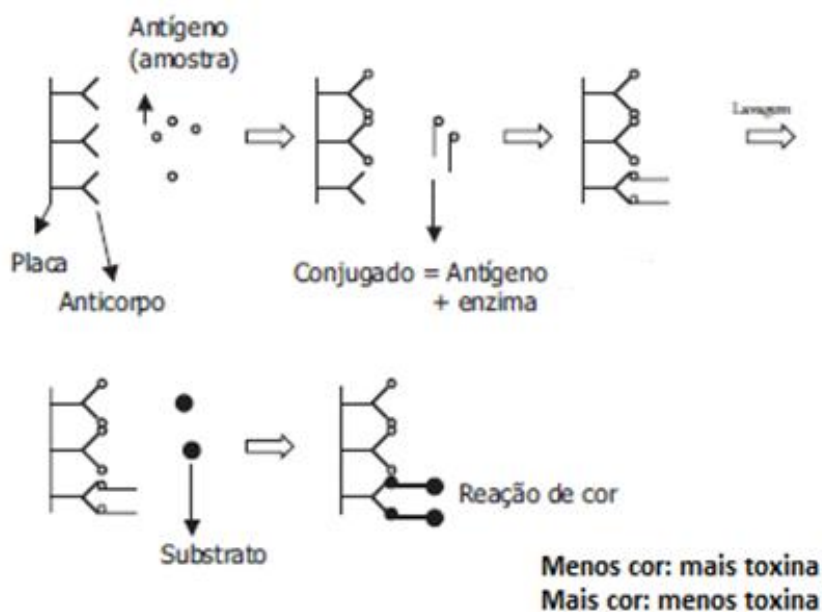


Figura 4.10. Esquema simplificado do funcionamento do ELISA (modificado - Azevedo e Magalhães, 2006).

Optou-se pelo uso do ELISA devido ao fato de ser um método de alta sensibilidade e especificidade, sendo rápido e de fácil operação, além de ser capaz de detectar concentrações muito baixas de toxinas (Harada *et al.*, 1999), sendo seu limite de detecção de 0,04µg/L. Já a absorbância, à 254nm, foi utilizada para medir a matéria orgânica dissolvida na água.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os experimentos realizados foram subdivididos em NF e CAG utilizando-se as águas de estudo I (água deionizada+cilindrospermopsina) e II (água do lago Paranoá+cilindrospermopsina) para cada uma das tecnologias de remoção estudadas, sendo que, inicialmente foram realizados os experimentos com a água de estudo I e, em seguida, com a água de estudo II.

5.1. ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO

Todos os ensaios foram realizados com pH em torno de 6,5, pressão de concentrado de 8,3bar e vazão de concentrado correspondente à 3,79LPM. Apesar de ter ocorrido uma variação de temperatura de 23 a 29°C, todos os valores de fluxo foram corrigidos para 25°C. A concentração inicial de CYN da água bruta nos experimentos variou entre 28 a 62µg/L.

Os resultados de fluxo foram corrigidos para 25°C por meio da equação 3.10 e a normalização do fluxo se deu pela razão do fluxo em determinado tempo pelo fluxo inicial obtido na operação do sistema.

5.1.1. Fluxo

O perfil do fluxo de permeado medido e corrigido para 25°C e o fluxo corrigido e normalizado para a água de estudo I, com pH aproximadamente igual a 6,5, apresentados na Figura 5.1, segue uma tendência de redução ao longo das primeiras horas de operação e de estabilização nas horas subsequentes, para as duas membranas avaliadas. As duas primeiras quantificações de fluxo de permeado, para a membrana Desal-DK, apresentaram valores superiores aos demais devido ao estabelecimento da vazão de concentrado em valor menor que 1,8LPM por dificuldades operacionais. Para as demais observações foi estabelecida a vazão de concentrado em 3,79LPM.

O maior fluxo produzido pela membrana NF-270, em condições operacionais análogas às utilizadas para a Desal-DK, decorre do fato dela possuir maior diâmetro médio dos poros, de 0,84nm, enquanto a Desal-DK, possui o mesmo parâmetro em 0,47nm. Desta maneira, o fluxo da NF-270 foi aproximadamente cinco vezes maior do que o fluxo da Desal-DK, similarmente ao observado por Schleicher (2013), que estudou a remoção de estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol e bisfenol A, sob as mesmas condições operacionais

adotadas no presente trabalho, encontrou um fluxo três vezes maior para a NF-270 em relação à Desal-DK.

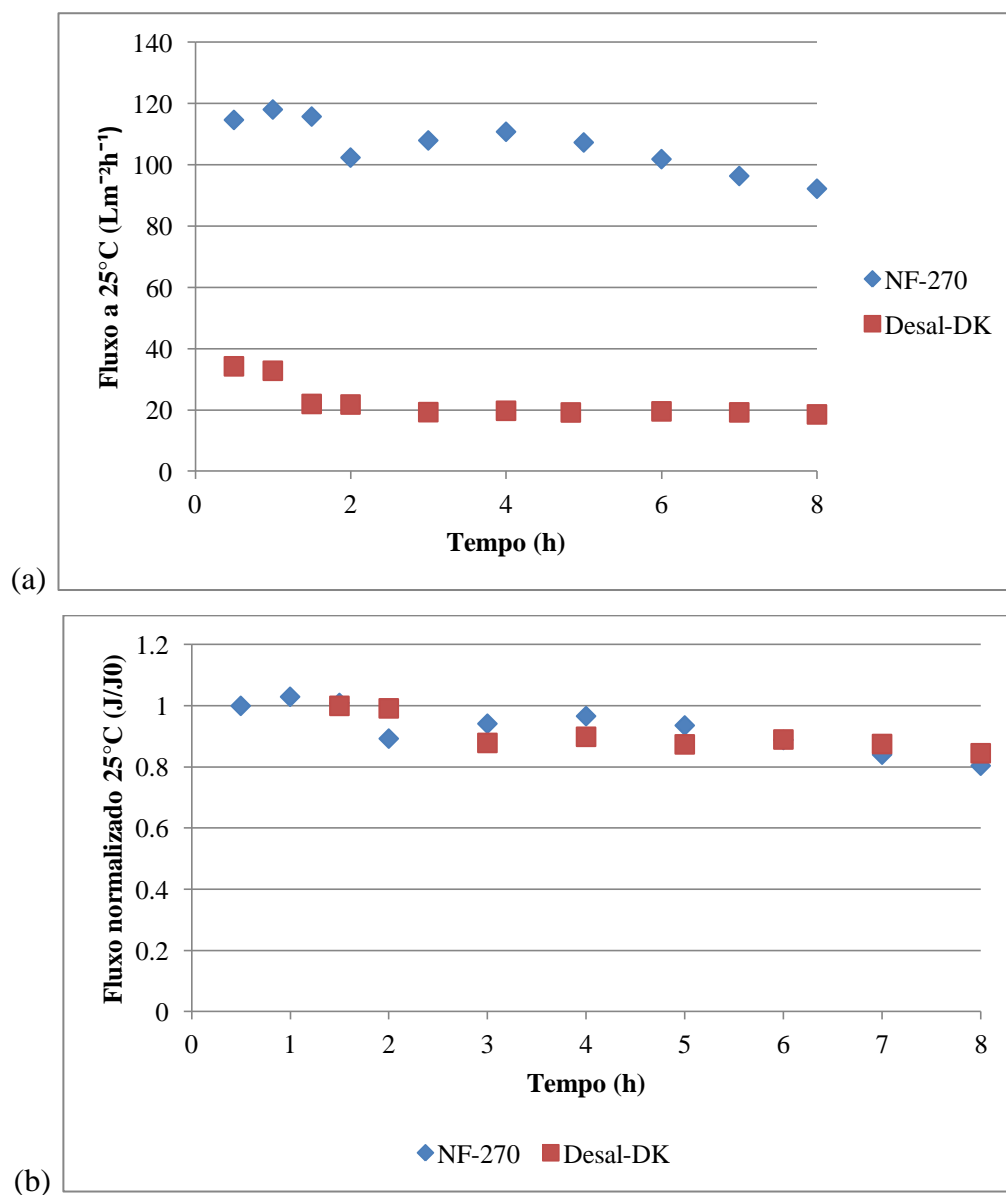


Figura 5.1. Valores de (a) fluxo e (b) fluxo normalizado à 25°C para as membranas NF-270 e Desal-DK para a água de estudo I (água deionizada+CYN).

Na Figura 5.1b são apresentados os fluxos normalizados para as membranas estudadas, sendo que foram desconsiderados os dois primeiros pontos da membrana Desal-DK, tendo em vista que apresentaram valores discrepantes em relação aos demais em função da diferença de vazão de concentrado apresentada anteriormente. A inclusão desses pontos provavelmente acarretaria em uma avaliação incorreta da tendência do fluxo normalizado em relação ao tempo. Os resultados de fluxo normalizado variaram mais para a membrana NF-270, que apresentou uma tendência mais evidente de decaimento.

A Figura 5.2 apresenta o fluxo corrigido de permeado à 25°C e o fluxo corrigido e normalizado para as membranas NF-270 e Desal-DK utilizando a água de estudo II.

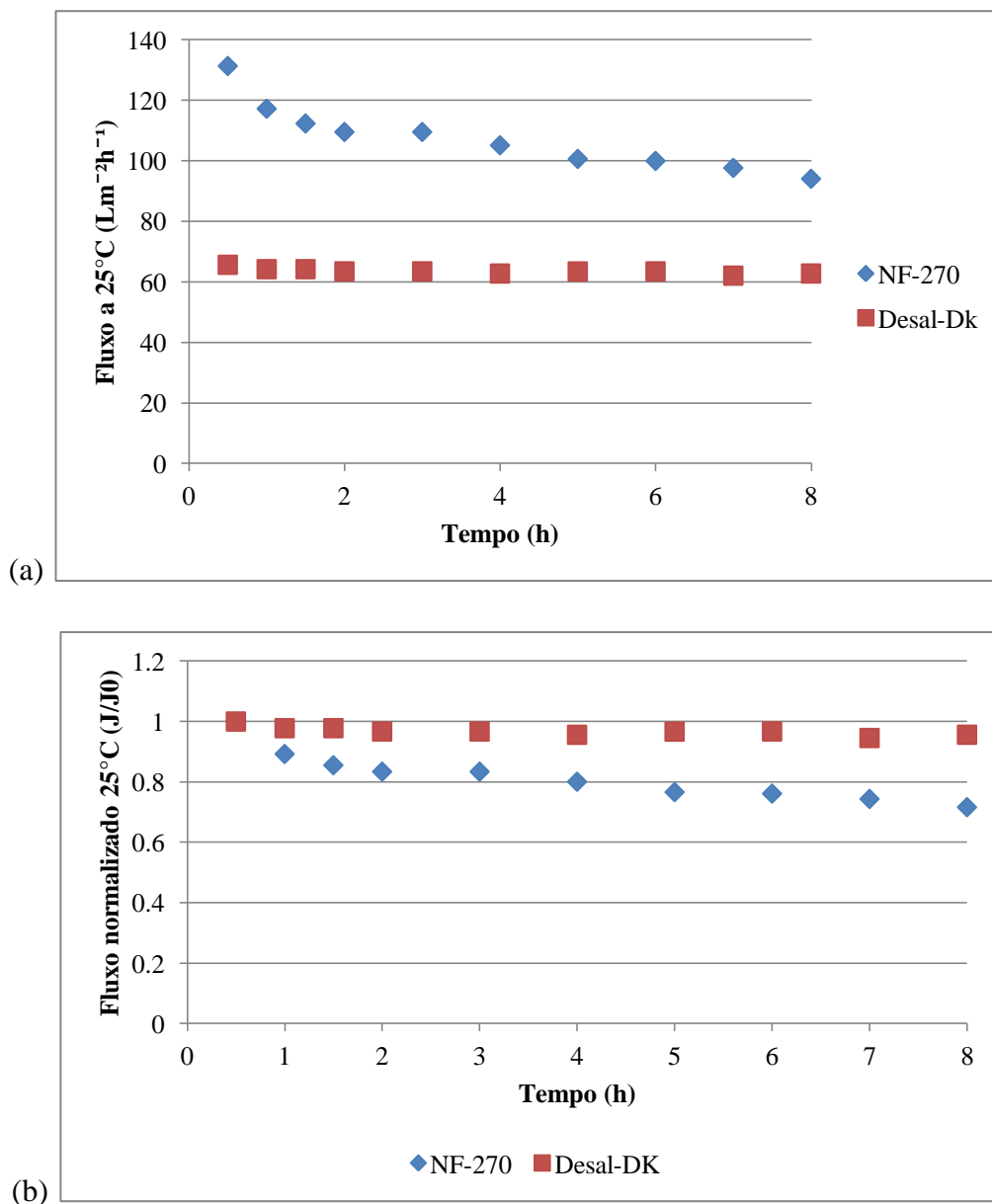


Figura 5.2. Valores de (a) fluxo e (b) fluxo normalizado à 25°C para as membranas NF-270 e Desal-DK para a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

Essa tendência da NF-270, observada tanto com a água de estudo I quanto com a água de estudo II, Figuras 5.1 e 5.2, pode estar relacionada com o fato de ela ser mais aberta, ou seja, possuir maior diâmetro médio dos poros, de forma similar ao observado por Nghiem *et al.* (2007).

Baseado no modelo de obstrução gradual dos poros relatado por Chennamsetty (2007), uma hipótese é que pode ter ocorrido maior penetração de moléculas acarretando em uma obstrução gradual dos poros da membrana ao longo do tempo de operação.

A Tabela 5.1 exibe os fluxos máximo e mínimo obtido para cada membrana, utilizando a água de estudo I, e o decaimento do fluxo, após 8h, com relação ao fluxo inicial.

Tabela 5.1. Fluxos máximo e mínimo e decaimento em relação ao fluxo inicial para as membranas NF-270 e Desal-DK utilizando a água de estudo I (água deionizada+CYN).

Água de estudo I	Membrana	Fluxo a 25°C (Lm ⁻² h ⁻¹)		Decaimento em relação ao fluxo inicial
		Máximo	Mínimo	
	NF-270	118,14	92,29	20%
	Desal-DK	22,04	18,62	15,5%

Nghiem *et al.* (2007) obtiveram uma redução mais acentuada do fluxo com a membrana NF-270, de 70% do fluxo inicial após 18h, testando-a em escala de bancada, entretanto, a membrana foi compactada por 1h à 1800kPa e, em seguida, foi colmatada com uma solução eletrolítica com ácidos húmicos.

O estudo de permeabilidade realizado no presente trabalho foi feito com água deionizada, pressão de concentrado constante e igual a 8,3bar e vazão de concentrado constante igual a 3,79LPM, coletando-se o volume de permeado de 20 em 20min ao longo de 1h para se obter um resultado preliminar de permeabilidade para as membranas NF-270 e Desal-DK.

Os resultados do estudo de permeabilidade em água pura feito para as membranas, NF-270 e Desal-DK são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Permeabilidade média em água pura obtida para as membranas NF-270 e Desal-DK.

Membrana	Permeabilidade média em água pura (Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)		
	Experimento 1	Experimento 2	Referências
NF-270	4,57	5,77	13,5 (Nghiem <i>et al.</i> (2007))
Desal-DK	0,85	2,84	5,4 (fabricante)

A permeabilidade obtida no presente estudo, para o primeiro experimento, foi relativamente baixa quando comparada aos valores obtidos por Nghiem *et al.* (2007) e a dada pelo fabricante da Desal-DK, entretanto, em seu estudo, Nghiem *et al.* (2007) ajustou o fluxo de permeado para obter este valor de permeabilidade, enquanto que neste trabalho foi utilizada pressão e vazão de concentrado constantes, levando a valores de permeabilidade mais baixos.

Cabe também mencionar que a membrana Desal-DK utilizada no primeiro teste de permeabilidade, e no experimento com a água de estudo I, pertencia a um lote de

fabricação diferente e possuía um tempo de estocagem muito maior do que a segunda membrana Desal-DK utilizada, desta maneira, como o lote das membranas Desal-DK difere, elas podem apresentar características diferentes, além do tempo de estocagem que pode ser outro fator responsável por mudanças nas características da primeira membrana Desal-DK testada.

No segundo experimento, os valores de permeabilidade para a NF-270 e Desal-DK aproximaram-se mais dos valores obtidos por Nghiem *et al.* (2007) e o valor dado pelo fabricante da Desal-DK. Além disso, a permeabilidade da NF-270 foi aproximadamente 2 vezes maior que a Desal-DK, semelhantemente à razão dos valores de permeabilidades de Nghiem *et al.* (2007) e do fabricante da Desal-DK.

Nos experimentos com a água de estudo II também foi verificado o decaimento do fluxo de permeado mais pronunciado para a membrana NF-270, mostrado na Figura 5.2a, enquanto que a membrana Desal-DK apresenta menor variação em seus valores de fluxo. A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos de fluxos máximo e mínimo para as duas membranas, NF-270 e Desal-DK, além do decaimento com relação ao fluxo inicial a 25°C com a água de estudo II.

Tabela 5.3. Fluxos máximo e mínimo e decaimento em relação ao fluxo inicial para as membranas NF-270 e Desal-DK utilizando a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

Água de estudo II	Membrana	Fluxo a 25°C (Lm ⁻² h ⁻¹)		Decaimento em relação ao fluxo inicial
		Máximo	Mínimo	
	NF-270	131,43	94,16	28%
	Desal-DK	65,73	62,14	4,4%

Dixon *et al.* (2011), ao estudarem a membrana Desal 5-DK, em escala de bancada, utilizando como matrizes duas águas tratadas das estações de tratamento de Palmer e Myponga, não observaram declínio no fluxo ao longo do tempo mesmo após 70 horas de operação. Por outro lado, quanto foi avaliada a membrana NF-270 utilizando-se água tratada da estação de tratamento de Palmer como matriz, Dixon *et al.* (2011) observaram um declínio do fluxo de aproximadamente 15-20% e, para a água de Myponga, a redução foi da ordem de 25%.

A redução do fluxo de permeado, de acordo com Aptel e Wiesner (1996), pode ser consequência do acúmulo de materiais na membrana ocasionando o bloqueio ou constrição dos poros e formando uma camada de resistência adicional ao fluxo. Além disso, a

resistência produzida pelas membranas de NF e OR é relativamente alta quando comparada com a resistência produzida por materiais coloidais depositados em sua superfície, porém camadas de “gel” de macromoléculas podem produzir uma resistência significativa.

Desta forma, provavelmente, o menor fluxo com a água de estudo I ocorreu em consequência de resíduos oleosos e alguns sólidos suspensos decorrentes do longo período de inatividade da instalação utilizada nos experimentos, apesar de ter sido realizada a limpeza do sistema com mais de 100L de água destilada. Tais resíduos podem ter acumulado sobre a membrana, acarretando na formação de uma camada de resistência adicional na superfície e poros da membrana nos dois primeiros experimentos, correspondendo aos experimentos com a membrana NF-270 e Desal-DK com a água de estudo I.

5.1.2. Rejeição

A Figura 5.3a mostra o desempenho das membranas quanto à rejeição do soluto e as concentrações de CYN encontradas no permeado e água bruta.

A concentração de CYN permaneceu em torno de 40µg/L na água bruta para os dois tipos de membranas, utilizando a água de estudo I, havendo maior variação na concentração da toxina para a membrana Desal-DK.

É possível observar que nos dois primeiros pontos da membrana Desal-DK a vazão de concentrado, menor que 1,8LPM, exerceu um grande impacto sobre a qualidade da água produzida, acarretando em uma redução na rejeição de 45,8% e um pico na concentração de toxina presente no permeado chegando a 25,59µg/L. Apesar da maior recuperação, a qualidade ficou prejudicada, indicando que o processo de difusão é um importante fator na passagem da CYN pela membrana uma vez que um aumento na recuperação gerará uma elevação no gradiente de concentrações de soluto através da membrana, levando a um aumento na difusão, de acordo com Bellona *et al.* (2004).

Já com a vazão de 3,79LPM, nos pontos restantes, obteve-se uma rejeição média de 72,6% e uma média de 10,8 µg/L no permeado. A influência da recuperação foi estudada por Chellam e Taylor (2001), que também observaram a redução da rejeição com o aumento da recuperação para membranas de NF.

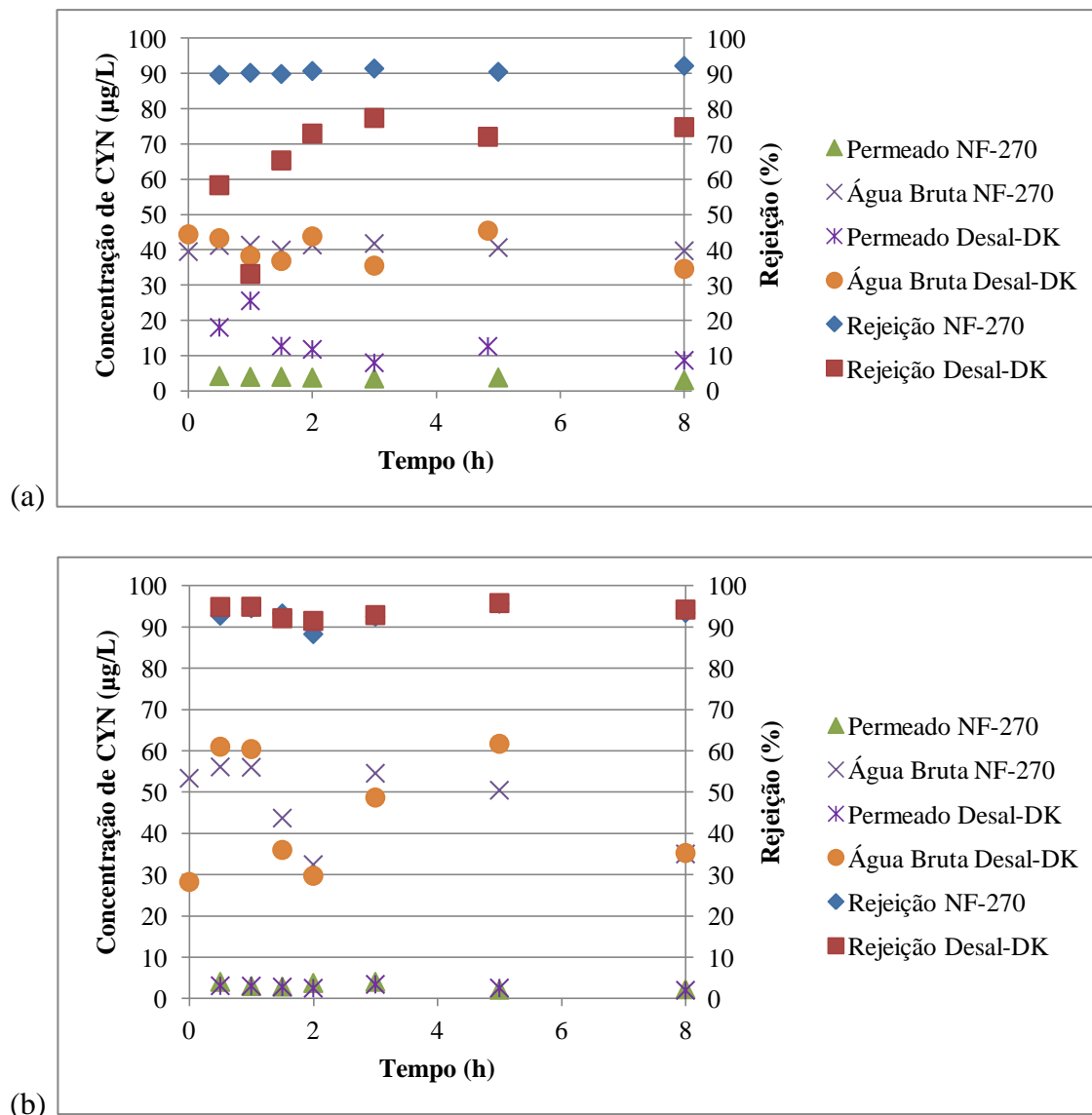


Figura 5.3. Concentração de CYN e Rejeição para as membranas NF-270 e Desal-DK com a água de estudo (a) I (água deionizada+CYN) e (b) II (água do lago Paranoá+CYN).

A variação de concentração de CYN na água bruta utilizando a água de estudo II, apresentada na Figura 5.3b, ocorreu na faixa de 28 a 62 µg/L e, provavelmente se deu por interferências sobre o método analítico exercidas por componentes presentes na água do lago Paranoá, já que quando foi utilizada a água de estudo I as concentrações ficaram em torno de 34 a 46 µg/L. Além disso, as variações na quantificação de CYN podem ter sido reforçadas pela recirculação do concentrado de forma a aumentar a concentração de matéria orgânica no reservatório de água bruta interferindo mais ainda no método analítico, já que é possível perceber, na Figura 5.4, que a absorbância, UV_{254nm} se torna maior ao final do ensaio.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de concentração máxima e mínima de cilindrospermopsina (CYN) obtidos no permeado e a rejeição média, para as águas de estudo I e II.

Tabela 5.4. Resultados obtidos de concentração máxima e mínima de cilindrospermopsina (CYN) no permeado e a rejeição média para as membranas NF-270 e Desal-DK usando as águas de estudo I(água deionizada+CYN) e II(água do lago Paranoá+CYN).

Água de estudo	Membrana	Concentração de CYN no permeado ($\mu\text{g/L}$)		Rejeição média (%)
		Máxima	Mínima	
I (água deionizada+CYN)	NF-270	4	3,10	90,7
	Desal-DK	12,76*	8,02	72,6*
II (água do lago Paranoá+CYN)	NF-270	4,07	2,18	93
	Desal-DK	3,45	2,03	94
*Valores desconsiderando os dois primeiros pontos medidos com vazão de concentrado menor que 1,8LPM.				

Neste cenário, é possível observar que o valor máximo aceitável de $1\mu\text{g/L}$ preconizado pela Portaria 2.914/2011 não foi atingido por nenhuma das membranas nas duas águas de estudo, entretanto, neste estudo, a concentração de CYN na água bruta utilizada foi alta quando comparado aos valores mais comuns encontrados nas florações, de 0.1 a $20\mu\text{g/L}$ (Cruz *et al.*, 2013), por questão de segurança quanto à quantificação utilizando o teste ELISA, já que com concentrações baixas poderiam ser obtidos valores no permeado abaixo do limite de detecção do ELISA reduzindo os subsídios para a análise de dados.

Dixon *et al.* (2011) também observaram valores similares de rejeição, em escala de bancada, quando comparado aos resultados usando a água de estudo II, para a NF-270 e Desal 5-DK, utilizando água tratada de duas estações de tratamento locais, entre 90 e 100%.

Acredita-se que, provavelmente, a maior rejeição apresentada quando foi utilizada a água do lago se deve a diversos fatores. A presença de sais na água pode diminuir a carga negativa na superfície da membrana (Bellona *et al.*, 2004) acarretando em uma menor interação entre a toxina, CYN, que se encontra positivamente carregada no pH adotado, levando em conta o valor de pKa desse composto (Walker, 2015).

Outro possível fator para o grande aumento na rejeição da membrana Desal-DK é a formação de uma camada de *fouling* que pode ter modificado as características físico-químicas na superfície da membrana de forma que ocorre uma redução do poro resultando

em um peneiramento mais efetivo, segundo observado por Nghiem e Hawkes (2007) em membranas de NF.

No estudo de Agenson e Urase (2007) foi observado que em alguns casos o *fouling* promove o aumento da adsorção de compostos desejados, leva a menores tamanhos de poro na membrana e diminui o transporte de massa. Além disso, um aumento na rejeição de solutos com baixa massa molecular foi atribuído ao efeito da redução do tamanho do poro acarretando em um mecanismo de exclusão por tamanho mais dominante.

Nas membranas hidrofílicas, há formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água ao seu redor e, por conseguinte, formam uma fina camada de água entre a superfície da membrana e o soluto, sendo mais difícil para os solutos hidrofóbicos chegarem à superfície da membrana, já que há dispêndio de energia para remover a camada de água que recobre a membrana. Por outro lado, as membranas hidrofóbicas praticamente não fazem ligações de hidrogênio em sua camada limite entre a membrana e a água, já que há a repulsão das moléculas de água da superfície da membrana, desta maneira, as moléculas responsáveis pelo *fouling* tendem a adsorver na superfície da membrana e predominar em sua camada limite (Liu *et al.*, 2011), reforçando a hipótese de que sobre a membrana Desal-DK, mais hidrofóbica, tenha se formado uma camada adicional responsável pelo aumento da rejeição da membrana à CYN.

Os valores medidos de absorbância, UV_{254nm} , são apresentados na Figura 5.4.

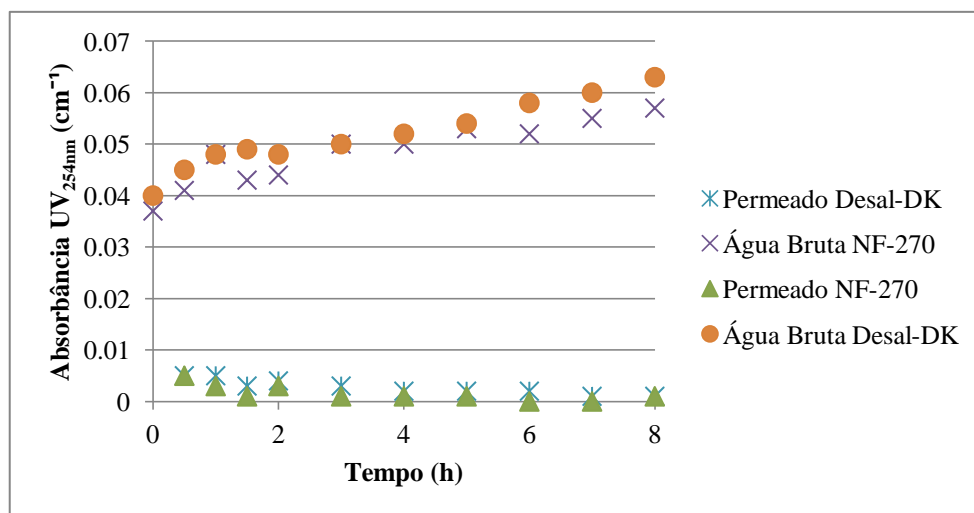


Figura 5.4. Absorbância, UV_{254nm} , para as membranas NF-270 e Desal-DK com a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

Pelos valores medidos de absorvância, UV_{254nm} , mostrados na Figura 5.4, observa-se que as membranas apresentaram desempenhos semelhantes. A tendência de aumento da absorvância na água bruta e redução no permeado eram esperadas, visto que os experimentos foram realizados em um sistema fechado no qual era realizada a recirculação do permeado e do concentrado, sendo que, o permeado era coletado ao longo dos intervalos de tempo em um recipiente separado para que fossem efetuadas as medições e amostragens, isto posto, ocorreu diminuição do volume de água no reservatório de alimentação levando a uma maior concentração.

5.2. ENSAIOS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Todos os ensaios foram realizados com pH da água de estudo em torno de 6,5, temperatura de 25°C, agitação de 205rpm e tempo de contato de 2h. A Figura 5.5 mostra a concentração residual de CYN e a porcentagem de remoção obtida em função da dose de carvão usada para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).

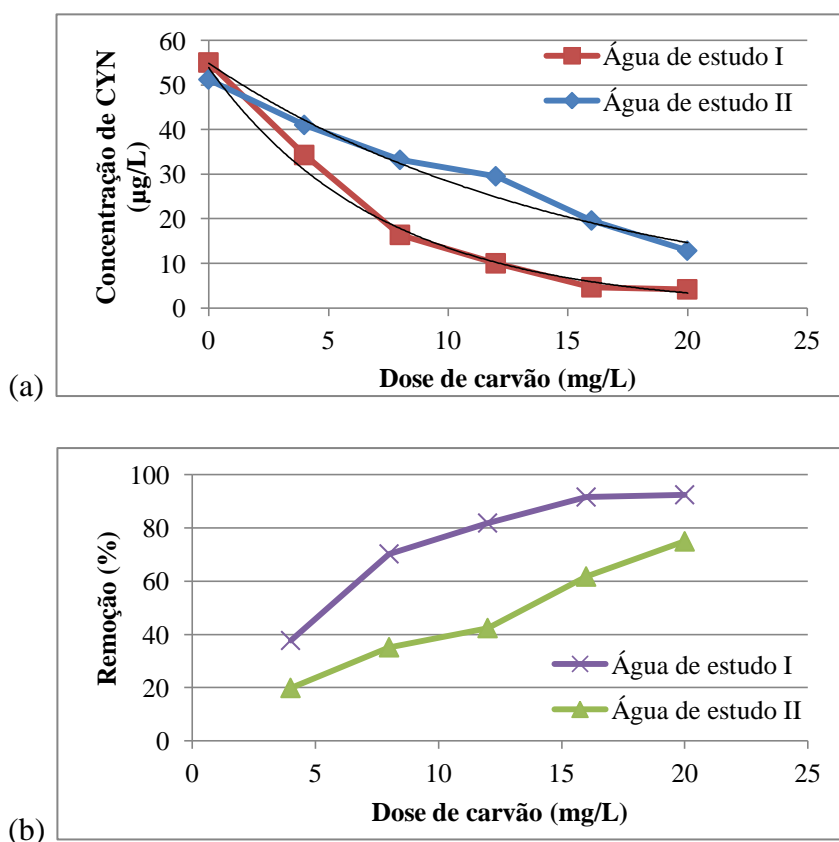


Figura 5.5. (a)Concentração residual de CYN e (b) porcentagem de remoção obtida em função da dose de carvão usada para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).

A concentração inicial de cilindrospermopsina (CYN) nas águas de estudo I (água deionizada adicionada de CYN) e II (água do lago Paranoá adicionada de CYN) nos experimentos foram de, respectivamente, 55 e 51 µg/L. Os dados foram ajustados segundo os modelos de Freundlich e Langmuir.

A concentração residual de CYN da água decaiu exponencialmente com o aumento da dose de carvão aplicada, como se pode observar na Figura 5.5, principalmente quando foi utilizada a água de estudo I. Observa-se que em doses a partir de 15 mg/L o aumento da dose de carvão não representa aumento notável na eficiência de remoção de CYN, sendo necessários estudos para ratificar a dose ótima quanto à relação custo/benefício.

O decaimento se dá de forma mais suave, quando utilizada a água do lago Paranoá como matriz (água de estudo II), indicando, como esperado, que há a adsorção de matéria orgânica conjuntamente, ou seja, a matéria orgânica naturalmente presente no lago Paranoá compete com a CYN pelos sítios ativos de adsorção presentes no carvão ativado. Analisando a Figura 5.5b, percebe-se que as taxas de remoção de CYN pelo CAG2 para a água de estudo II foram de, aproximadamente, 17 a 40% menores em relação os resultados obtidos para água de estudo I, na qual não houve competição.

Analisando a Figura 5.5b, é possível inferir que a matéria orgânica natural presente na água do lago Paranoá adsorve mais rápido do que a toxina, CYN, e seus compostos intracelulares, já que, em concentrações baixas há uma maior adsorção da MON, ou seja, maior inclinação da reta de remoção, porém, em concentrações mais altas as curvas de remoção para as águas de estudo I e II se aproximam e a inclinação vai se tornando menor.

A Figura 5.6a apresenta o comportamento da adsorção de CYN no CAG2, enquanto as Figuras 5.6b e 5.6c mostram o ajuste dos dados experimentais do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir. Comparando a Figura 5.6a com a Figura 3.2 do item 3.2.3 podemos observar que a adsorção de CYN utilizando a água de estudo I é “muito favorável” já que se aproxima mais a regressão logarítmica, enquanto que utilizando-se a água do lago Paranoá aproxima-se de um processo de adsorção “linear” com uma suave tendência “desfavorável”, reforçando o impacto da competição pela matéria orgânica natural presente.

Comparando as Figuras 5.6b e 5.6c é possível observar que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Freundlich, como indicado pelos valores do coeficiente de

ajuste (R^2), observa-se, ainda, que quando se trata da água de estudo II, para ambos modelos, o valor de R^2 é consideravelmente mais baixo. Tal desvio é esperado, uma vez que os modelos pressupõem a adsorção de um único adsorvato e no caso da matriz água do lago Paranoá há competição mais pronunciada pelos sítios adsorptivos.

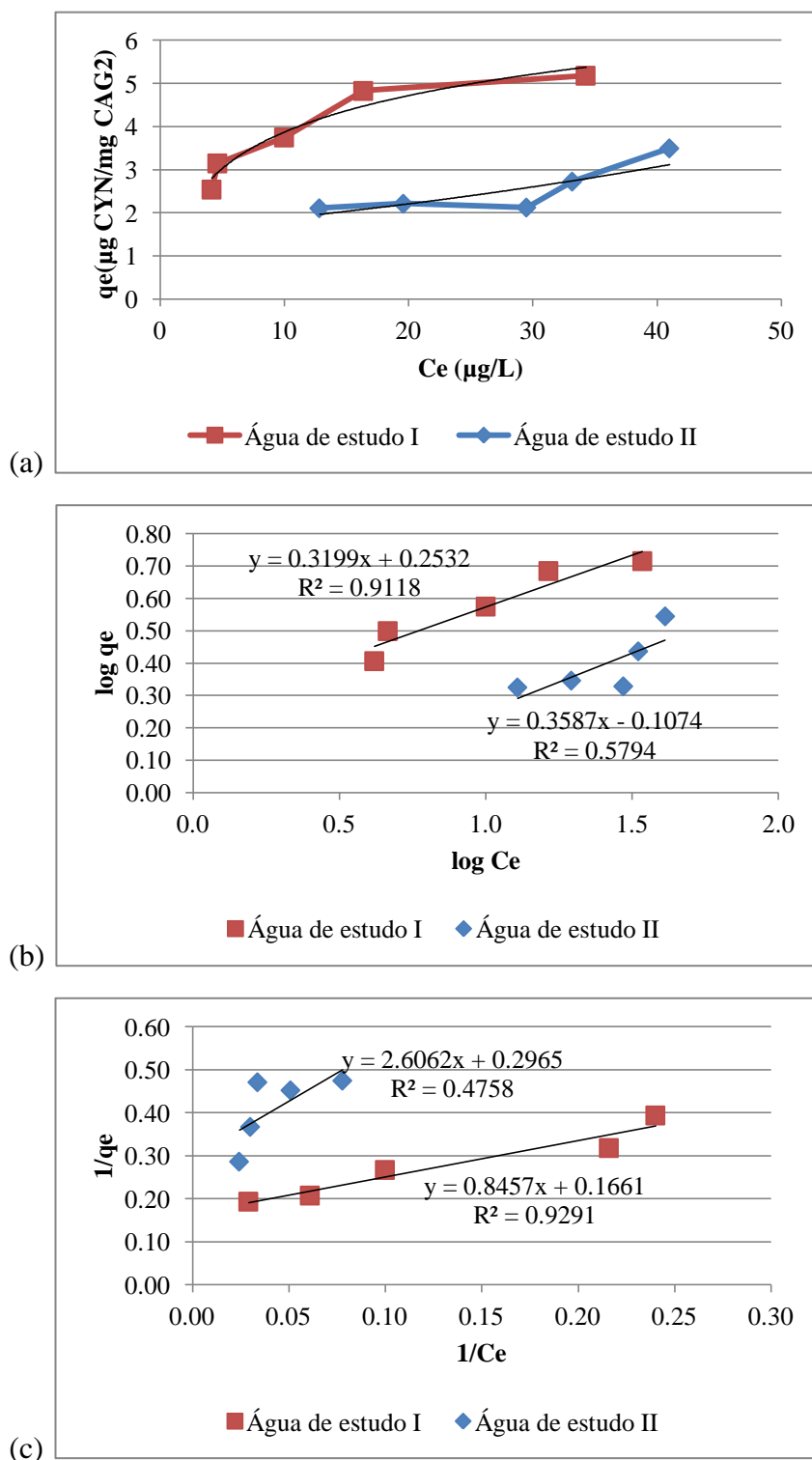


Figura 5.6. Isoterma de adsorção (a) não linearizada e (b) linearizada ajustada pelo Modelo de Freundlich e (c) linearizada para o Modelo de Langmuir para o CAG2 à 25°C utilizando as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).

O valor de k e $1/n$ encontrados para a curva das águas de estudo I e II, ajustadas ao modelo de Freundlich, são apresentados na Tabela 5.1. O maior valor de k , observado para a água de estudo I mais uma vez confirma a influência negativa da matéria orgânica natural presente na água do lago Paranoá, ou seja, a capacidade do carvão de adsorver a toxina na água com MON é menor que sua capacidade na água de estudo I. O maior coeficiente angular para a curva da água de estudo II (valor de $1/n$), observado na Figura 5.6b, significa que, neste caso, em função da competição, o processo de adsorção possui uma dependência ligeiramente maior da concentração residual de CYN do que quando se usa a água de estudo I.

Tabela 5.5. Valores de k e $1/n$ obtidos no ajuste pelo Modelo de Freundlich para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).

Matriz	k ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	$1/n$
Água de estudo I (deionizada+CYN)	1,79	0,3199
Água de estudo II (lago Paranoá+CYN)	0,781	0,3587

A partir dados obtidos para a água de estudo I (água deionizada +CYN), no presente trabalho e por Mariano *et al.*(2014), e assumindo um decaimento de primeira ordem da concentração em função da dose de carvão, obteve-se uma equação exponencial para descrever o comportamento do CAG2 nos dois estudos a partir da mesma concentração inicial de CYN e dose de carvão de modo a comparar os dados.

A Equação 5.1 é uma fórmula geral para representar o decaimento de primeira ordem da concentração de CYN em função da dose de carvão.

$$C_e = C_0 \cdot e^{-k_L \cdot D} \quad \text{Equação (5.1)}$$

Onde:

C_e : Concentração inicial de cilindrospermopsina;

C_0 : Concentração residual de cilindrospermopsina após 2h de tempo de contato com uma dose D de carvão ativado;

k_L : constante característica da linearização dos dados;

D : Dose de carvão ativado.

A Figura 5.7 mostra as curvas simuladas e as equações obtidas para o presente trabalho e para Mariano *et al.*(2014) de concentração de CYN em função da dose de carvão usada.

A partir de uma concentração inicial de 50µg/L de CYN, foi estimado, a partir da equação exponencial obtida pela simulação da Figura 5.7, que seria necessária uma dose de 22,7mg/L, para Mariano *et al.* (2014), e 28,6mg/L, para o presente trabalho, para atingir, aproximadamente, o valor recomendável máximo, de 1µg/L de CYN preconizado pela Portaria 2.914 (2011), do Ministério da Saúde. Já para uma concentração inicial, mais próxima às concentrações encontradas em florações, igual a 5µg/L, para o presente trabalho, foi estimada uma dose de 11,75mg/L de carvão para atingir 1µg/L.

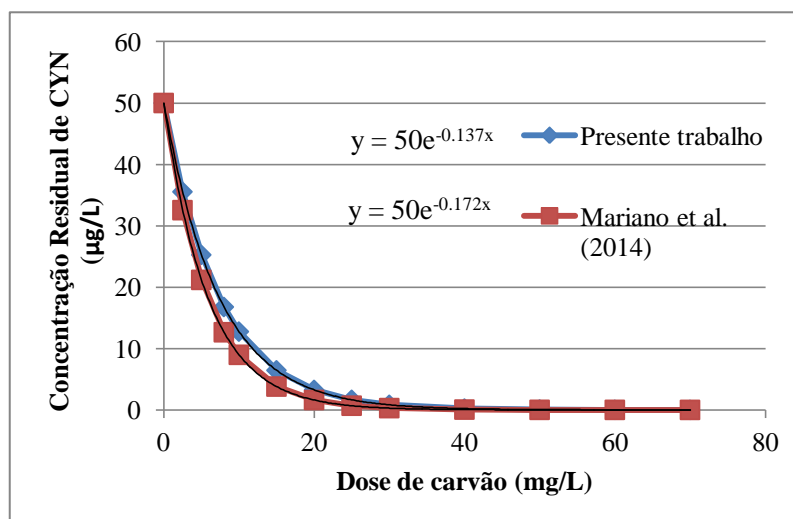


Figura 5.7. Curvas simuladas, para os dados do presente trabalho e Mariano *et al.* (2014), de concentração residual de CYN em função da dose de carvão (Água deionizada+CYN).

Os valores simulados encontrados pela equação do presente trabalho possuem um decaimento um pouco mais suave do que os dados simulados de Mariano *et al.* (2014), como observado na Figura 5.7, indicando que a temperatura utilizada pode ter interferido no processo de adsorção, já que o presente trabalho utilizou uma temperatura de 25°C e Mariano *et al.* (2014), 20°C. Desta forma, a menor temperatura pode ter favorecido o processo, em um longo período de tempo, de acordo com Brandão e Silva (2006), resultando em um decaimento mais rápido para a curva de Mariano *et al.* (2014). Entretanto, há necessidade de estudos complementares, nas diferentes temperaturas, para a confirmação deste comportamento para o CAG2 e da equação de regressão obtida para as isotermas.

O decréscimo da absorbância, UV_{254nm} , ocorreu linearmente com a dose de carvão aplicada nos dois casos, com as águas de estudo I e II, como observado na Figura 5.8. O comportamento da absorbância na água de estudo I reflete a presença de matéria orgânica intracelular nesta água, que foi liberada juntamente com a toxina ao ser feita a lise das

células, já que, como se pode observar na Figura 5.5a, a adsorção de cilindropermopsina da água de estudo I segue uma tendência exponencial decrescente, enquanto que a remoção da absorbância é praticamente linear. Desta forma, no que se refere a absorbância, a água de estudo I apresentou um comportamento similar ao da água de estudo II, na qual o comportamento linear se deve à presença de matéria orgânica natural da água do lago Paranoá e à matéria orgânica intracelular na água de estudo II, além da toxina.

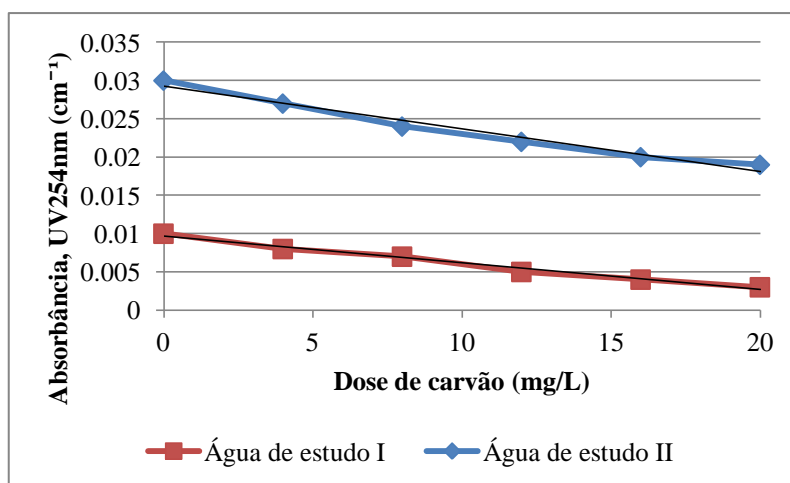


Figura 5.8. Valores obtidos de absorbância, UV_{254nm}, para as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).

Foram realizadas medidas de pH e condutividade, para cada dose de carvão utilizada, não havendo mudanças significativas desses valores com a alteração da dose de carvão. Para a água de estudo I, os valores médios de pH e condutividade foram de, respectivamente, 6,9 e 49,9μS/cm, e para a água de estudo II, foram de 7,2 e 143,85μS/cm. Os valores maiores de condutividade observados para a água de estudo II se dá por ela possuir maior quantidade de íons e sólidos suspensos.

5.3. ANÁLISE COMPARATIVA

5.3.1. Nanofiltração

Analisando os resultados mostrados no item 5.1, percebe-se que a NF-270 apresentou maior fluxo e maior variação desse parâmetro do que a Desal-DK, para as duas águas de estudo, a deionizada e a do lago Paranoá, devido ao maior diâmetro médio dos poros da NF-270. Sendo que, a NF-270 também é mais permeável em água pura.

A diferença de comportamento das membranas com relação às duas matrizes estudadas pode estar associada a uma camada de *fouling* formada, quando usada a água de estudo II, resultando em mudanças nas características físico-químicas da superfície da membrana.

Para a água de estudo I, é possível observar que, sob as mesmas condições operacionais, a membrana NF-270 apresentou uma rejeição média, de 90,7%, bem maior que a Desal-DK, de 72,6%. Entretanto, quando utilizada a água do lago Paranoá, a membrana Desal-DK apresentou um valor médio de rejeição, de 94%, ligeiramente maior que a NF-270, de 93%. No presente trabalho também foi observado que as membranas estudadas, NF-270 e Desal-DK, apresentaram desempenho semelhante e boa rejeição quanto ao UV_{254nm} .

Desta maneira, as duas membranas possuem potencial para o tratamento de água para consumo humano contaminada por cilindrospermopsina, nas condições avaliadas neste trabalho, no entanto, ainda devem ser realizados estudos em outras condições operacionais com o intuito de avaliar melhor o comportamento dessas membranas, por exemplo, em outras concentrações de toxina, quando utilizada a água do lago Paranoá.

Considerando o cenário do presente trabalho, provavelmente a membrana NF-270 seria a melhor opção para o tratamento de águas com menor quantidade de matéria orgânica devido ao seu maior fluxo, sendo assim, capaz de tratar maior quantidade de água por tempo com rejeição semelhante à Desal-DK.

Entretanto, para águas com alto teor de matéria orgânica a membrana Desal-DK se torna uma opção mais atrativa devido ao fato de apresentar um aumento expressivo da rejeição em águas com a presença de matéria orgânica natural e baixíssimo ou nenhum decaimento do fluxo com o tempo de operação, como observado neste estudo e por Dixon *et al.* (2011), apesar de ser menos permeável do que a NF-270, já que a NF-270 poderia apresentar um declínio muito rápido do fluxo e, por conseguinte, rápido aumento da pressão transmembrana, necessitando de limpezas muito frequentes.

5.3.2. Nanofiltração e carvão ativado granular

A partir dos resultados apresentados nos itens 5.1 e 5.2, obtidos sob condições de pH e temperatura similares, é possível estabelecer uma comparação preliminar com relação ao potencial dessas técnicas na remoção de CYN.

Usando a água de estudo I obteve-se uma rejeição média de 90,7% e 72,6% para as membranas NF-270 e Desal-DK, respectivamente, enquanto que para o carvão ativado granular a remoção de CYN atingiu 81,8, 91,6 e 92,4% para as dosagens de 12, 16 e 20mg/L, sendo comparável ao desempenho das membranas. Entretanto, quando utilizada a água de estudo II, que corresponde a um cenário mais próximo do real quanto à aplicabilidade, o carvão apresentou baixo desempenho, quando comparado a nanofiltração, nas condições estudadas, com remoção de 42,4, 61,7 e 74,9% para as dosagens de 12, 16 e 20mg/L, respectivamente, ao passo que as membranas NF-270 e Desal-DK apresentaram rejeições média de 93 e 94%. Para obter, com o uso do carvão, eficiência de remoção de 94%, similar à obtida com o uso das membranas nas condições estudadas, para uma concentração inicial de CYN de 50µg/L, a dosagem de carvão estimada foi de 24,3mg/L.

Além disso, para a água de estudo II, o processo de nanofiltração, por exemplo, com a Desal-DK, apresentou após 30min de operação uma redução da concentração de 61,04µg/L, na água bruta, para 3,12µg/L no permeado, enquanto que o carvão ativado (CAG2), com uma dosagem de 20 mg/L em um tempo de 2h diminuiu a concentração de 51,2µg/L na água bruta para 12,8µg/L na água tratada, devendo-se levar em conta que, com esta dosagem, o CAG2 parece já estar em uma fase assintótica, na qual o aumento da dosagem não proporciona aumentos significativos na remoção. Porém, ainda cabe estudar outras condições de pH e temperatura para os dois processos, além de avaliar a relação custo/benefício dessas tecnologias e aplicabilidade no cenário brasileiro. Além disso, para o carvão ativado há a necessidade de estudar seu desempenho no teste rápido em pequenas colunas, sendo que a expectativa é que o CAG tenha um pior desempenho nas pequenas colunas já que há uma menor área disponível para adsorção e o tempo de contato é bem menor.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho foi estudada, em escala de bancada, a remoção de cilindrospermopsina por duas tecnologias de tratamento de água para consumo humano, a nanofiltração e o carvão ativado granular, utilizando como matrizes a água deionizada e a água do lago Paranoá.

No processo de nanofiltração foram testadas as membranas NF-270, com peso molecular de corte de 155Da, e a Desal-DK, com peso molecular de corte de 150-300Da, sendo que as duas são feitas de poliamida sobre suporte de polissulfona. Para os dois casos a pressão de concentrado foi mantida a 8,3bar, vazão de concentrado a 3,79LPM e os fluxos corrigidos para a temperatura de 25° C. Enquanto que para o carvão ativado, foi mantida a temperatura de 25°C, pH de aproximadamente 6,5 e uma agitação de 205rpm. Nessas condições observou-se que:

- A membrana NF-270 apresentou fluxo e permeabilidade aproximadamente cinco vezes maior do que a Desal-DK no ensaio com a água deionizada e aproximadamente duas vezes maior do que a da Desal-DK, no experimento com água do lago Paranoá.
- A NF-270 apresentou uma tendência mais evidente de decaimento do fluxo com o tempo de operação, enquanto que a Desal-DK praticamente não variou seu fluxo, comportamento mais notável no ensaio com a água do lago Paranoá.
- Quando operadas com água do lago Paranoá enriquecida com toxinas as duas membranas apresentaram maior rejeição (NF 270 – 93%; Desal DK – 94%) do que quando alimentadas com água deionizada com toxinas (NF 270 – 90,7%,; Desal DK – 72,6%), sendo que no caso da Desal DK o aumento foi significativo. A maior rejeição obtida, quando usada a água do lago Paranoá como matriz, se deve, provavelmente, à formação de uma camada de *fouling* associado à MON presente na água do lago, que pode ter modificado as características da superfície da membrana acarretando a diminuição dos tamanhos de poro da membrana, mecanismo de peneiramento mais efetivo, além de promover o aumento da adsorção de compostos.
- As membranas NF-270 e Desal-DK apresentaram concentração mínima de CYN no permeado de 2,18 e 2,03µg/L, respectivamente, utilizando a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

- Considerando o cenário do presente trabalho, provavelmente a membrana NF-270 seria a melhor opção para o tratamento de águas com menor quantidade de matéria orgânica, enquanto a Desal-DK provavelmente é uma opção mais atrativa para águas com alto teor de matéria orgânica.
- A concentração residual de cilindropermopsina (CYN) na matriz água deionizada decaiu exponencialmente com o aumento da dose de carvão aplicada, sendo que, a partir de 15mg/L o aumento da dose de carvão não representa aumento notável na eficiência de remoção de CYN. O processo adsorptivo se ajustou ao modelo de isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,91$).
- A adsorção de CYN na matriz água do lago Paranoá, contudo, não apresentou comportamento compatível com o modelo de isoterma de Freundlich, com coeficiente de ajuste de 0,57, indicando a competição da matéria orgânica naturalmente presente no lago Paranoá pelos sítios adsorptivos do carvão. Essa competição é confirmada pelos valores de K, capacidade adsorptiva, obtidos no ajuste ao Modelo de Freundlich, respectivamente 1,79 e 0,781, para matriz água deionizada e matriz água do lago Paranoá.
- Para se obter, com o uso do carvão, eficiência de remoção similar à obtida com o uso das membranas nas condições estudadas, a dosagem de carvão estimada seria 24,3mg/L para uma concentração inicial de CYN de 50µg/L sem influência da matéria orgânica natural do lago Paranoá.

Devido às peculiaridades da utilização de cada tecnologia estudada neste trabalho são necessários estudos complementares sobre:

- A avaliação do desempenho das membranas em diferentes valores de pH, temperatura e outras condições operacionais.
- Avaliação do comportamento da Desal-DK quanto ao seu aumento expressivo da rejeição de cilindropermopsina em água do lago Paranoá.
- Determinação da cinética de adsorção da CYN e da MON do lago Paranoá em diferentes carvões.
- Determinação de isotermas de adsorção da CYN em diferentes carvões ativados e em diferentes valores de pH.
- Avaliação da adsorção de CYN em carvões ativados granulares utilizando-se experimentos em colunas.

- Estimar os custos de utilização das tecnologias considerando diferentes cenários de concentração de CYN na água bruta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991). Carvão Ativado Pulverizado – NBR 11834, 2p.
- Agenson, K.O., Urase, T. (2007). “Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications”. *Separation Purification Technology* 55(2), 147-156.
- Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., Lovitt, R.W. (2007). “Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability”. *Separation and Purification Technology*, 54, 234-240.
- Amorim, F.F. (2007). *Remoção dos Contaminantes Orgânicos β -estradiol e Saxitoxinas (STX, Neo-STX e dC-STX) por meio de Nanofiltração: Avaliação em Escala de Bancada*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-109/07, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 133p.
- Aptel, P., Buckley, C.A. (1996). “Categories of membrane operations.” In: Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R. (eds.) *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lyonnaise des Eaux – LdE, Water Research Commission –WRC, McGraw-Hill, New York, E.U.A., 2.1-2.24.
- Aptel, P., Wiesner, M.R. (1996). “Mass transport and permeate flux and fouling in pressure-driven processes.” In: Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R. (eds.) *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lyonnaise des Eaux – LdE, Water Research Commission –WRC, McGraw-Hill, New York, E.U.A., 4.1-4.30.
- ASTM (2008a) – D3860 – 98 (Reapproved 2008). Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique.
- AWWA – American Water Works Association (2012). Granular Activated Carbon. ANSI/AWWA B604-12, 38p.

- Azevedo, S.M.F.O., Carmichael, W.W., Jochimsen, E.M., Rinehart, K.L., Lau, S., Shaw, G.R., Eaglesham, G.K. (2002). Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. *Toxicology*, 181: 441-446.
- Azevedo, S.M.F.O., Magalhães, V.F. (2006). “Metodologia para Quantificação de Cianotoxinas”. In: PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. *Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano*. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, Brasil, 467-503.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P. e Amy, G. (2004). “Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review.” *Water Research*, 38(12), 2795-2809.
- Bergman, R.A. (2005). “Membrane Processes”. In: Randtke, S.J. e Horsley, M.B. (ed) *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, 13.1-13.49.
- Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt J., Van der Meeren, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Martens, J.A., Van Der Bruggen, B. (2006). “Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance.” *Journal of Membrane Science*, 278, 418-427.
- Brady, R. (2005). “Activated Carbon Processes”. In: Baruth, E.E. (ed) *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. 4ª Ed. 14.1-14.37.
- Brady, R. e Moran, M. (2012). “Activated Carbon Processes”. In: Randtke, S.J. e Horsley, M.B. (ed) *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. 16.1-16.47.
- Branco, C.W.C., Senna, P.A.C. (1994). “Factors influencing the development of - *Cylindrospermopsis raciborskii* and *Microcystis aeruginosa* in the Paranoá Reservoir, Brasília, Brazil”. *Algological Studies*. 75, 85-96.
- Brandão, C.C.S., Silva, A.S. (2006). “Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado”. In: PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. *Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes*

Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano. ABES RJ, Belo Horizonte, Brasil, 415-465.

Brasil (2009). Fundação Nacional de Saúde - FUNASA. *Manual Prático de Análise de Água*. 3ª Ed. Brasília. 144p.

Brasil, C.P. (2004). *Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-71/2004, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 114p.

Brasil. (2004). Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. “Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências”. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 26 de março de 2004, Seção I.

Brasil. (2011). Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. *Diário Oficial da União*, 14 de dez. de 2011, Seção I.

Carneiro, R.L. (2005). *Otimização de Cultivo de Microcystis aeruginosa Kütz Emend. Elekin e Cyndrospermopsis raciborskii (Woloszynska) Seenaya & Subba Raju (Cianobacteria) para a Produção de Padrões de Microcistina-LR e Cilindrospermopsina*. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia Vegetal, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 113p.

Chellam S., Taylor J.S. (2001) Simplified analysis of contaminant rejection during ground and surface water nanofiltration under the information collection rule. *Water Research*, 35(10), 2460-2474.

Chennamsetty, R.K. (2007). Evolution of two polymeric nanofiltration membranes following ion beam irradiation. Dissertação de doutorado, Nº 3295565, Universidade de Toledo, Ohio, Estados Unidos, 144 p.

- Chiswell, R., Smith, M., Norris, R., Eaglesham, G., Shaw, G., Seawright, A., Moore, M. (1997). "The Cyanobacterium, *Cylindrospermopsis Raciborskii*, and Its Related Toxin, Cylindrospermopsin". *Australian Journal of Ecotoxicology*, 3, 7-23.
- Cook, D., Newcombe, G., (2002). "Removal of microcystin variants with powdered activated carbon". *Water Science and Technology: Water Supply* 2, 201-207.
- Cook, D., Newcombe, G., (2008). "Comparison and modelling of the adsorption of two microcystin analogues onto powdered activated carbon". *Environmental Technology* **29**, 525-534.
- Costa, D.S., Vizzotto, C.S., Primo, M.C., Brandão, C.C.S. (2012). Remoção de Cilindrospermopsina por Meio de Adsorção em Carvões Ativados Produzidos no Brasil. AIDIS – Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental e ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Cruz, A.A., Hiskia, A., Kaloudis, T., Chernoff, N., Hill, D., Antoniou, M.G., He, X., Loftin, K., O'Shea, K., Zhao, C., Pelaez, M., Han, C., Lynch, T.J., Dionysiou, D.D. (2013). "A review on cylindrospermopsin: the global occurrence, detection, toxicity and degradation of a potent cyanotoxin". *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **15**, 1979-2003.
- Dixon, M.B., Falconet, C., Ho, L., Chow, C.W.K., O'Neill, B.K., Newcombe, G. (2011). "Removal of Cyanobacterial Metabolites by Nanofiltration from Two Treated Waters". *Journal of Hazardous Materials*, 188, 288-295.
- DOH – Department of Health (2011). Washington State Provisional Recreational Guidance for Cylindrospermopsin and Saxitoxin. Final Report. Olympia, Washington. 36p.
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R. e Newcombe, G. (1994). "Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon." *Water Research*, **28** (8), 1735-1742.
- Duranceau, S.J., Taylor, J.S. (2011). "Membranes". In: Edzwald, J.K. (ed) *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*. Mc Graw Hill, New York, EUA, 11.1-11.106.
- EHP – Department of Environment and Heritage Protection. (2013). *Monitoring and Sampling Manual 2009*. Versão 2, 2013, Queensland.

- EPA (2005). *Membrane filtration guidance manual*. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA 815-R-06-009.
- EPA (2014). *Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems*. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA-810F11001.
- Falconer, I.R., Humpage, A.R. (2005). "Cyanobacterial (Blue-Green Algal)Toxins in Water Supplies: Cylindrospermopsins". *Environmental Toxicology* 21(4), 299-304.
- Harada, K-I., Ohtani, I., Iwamoto, K., Suzuki, M., Watanabe, M.F., Watanabe, M., Terao, K. (1994). "Isolation of Cylindrospermopsin from a Cyanobacterium *Umezakia Natans* and Its Screening Method". *Toxicon*, 32(1), 73-84.
- Hawkins, P.R., Runnegar, M.T.C., Jackson, A.R.B., Falconer, I.R. (1985). "Severe Hepatotoxicity Caused by the Tropical Cyanobacterium (Blue-Green Alga) *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenaya and Subba Raju Isolated from a Domestic Water Supply Reservoir". *Applied and Environmental Microbiology*. 50(5), 1292-1295.
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011). "Application of Powdered Activated Carbon for the Adsorption of Cylindrospermopsin and Microcystin Toxins from Drinking Water Supplies". *Water Research*, 45, 2954-2964.
- Ho, L., Slyman, N., Kaeding, U., Newcombe, G. (2008). "Optimizing PAC and Chlorination Practices for Cylindrospermopsin Removal". *Journal AWWA*, 100:11, 88-96.
- Hoeger, S.J., Shaw, G., Hitzfeld, B.C., Dietrich, D.R. (2004). "Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants". *Environmental Toxicology* 43, 639-649.
- Jaguaribe, E.F., MEDEIROS, L.L., Barreto, M.C.S., Araújo, L.P. (2005). "The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine". In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 41-47.
- Kinnear, S. (2010). "Cylindrospermopsin: A Decade of Progress on Bioaccumulation Research". *Marine Drugs* 8, 542-564.

- Liu, F., Hashim, N.A., Liu, Y., Abed, M.R.M., Li, K. (2011). “Progress in the production and modification of PVDF membranes”. *Journal of Membrane Science*, 375, 1-27.
- Mariano, D.J.K., Brandão, C.C.S., Vizzotto, C.S. (2014). Remoção de Cilindrospermopsina por Meio da Adsorção em Carvão Ativado (Estudo de Caso). In: XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Masschelein, W. J. (1992). “Adsorption”. In: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363.
- Masten, S. (2000). *Cylindrospermopsin: Review of Toxicological Literature*. Integrated Laboratory Systems.
- Mierzwa, J.C. (2006). “Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água”. In: PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. *Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano*. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, Brasil, 335-380.
- Ministry of Health. (2008). *Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)*. Wellington: Ministry of Health. 163p.
- Müller, C.C., Raya-Rodriguez, M.T., Cybis, L.F. (2009). “Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público”. *Engenharia Sanitária Ambiental*, **14** (1), 29-38.
- Nghiem, L.D.; Hawkes, S. (2007). “Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size”. *Separation and Purification Technology*, 57, 182-190.
- Norberg, D., H., S., Taylor, J., Zhao, Y. (2007). “Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes”. *Desalination*, 202, 45-52.
- O’Neil, J.M., Davis, T.W., Burford, M.A., Gobler, C.J. (2012). “The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potencial roles of eutrophication and climate change”. *Harmful Algae* 14, 313-334.

- OHA - Oregon Health Authority (2015). Public Health Advisory Guidelines, Harmful Algae Blooms in Freshwater Bodies. Harmful Algae Bloom Surveillance (HABS) Program, Public Health Division, Center for Health Protection, 2014. 23p.
- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S.H. (2001). “Microcystin adsorption by activated carbon”. *Journal of colloid and Interface Science*, 240, 1-8.
- Poniedzialek, B., Rzymiski, P., Kokocinski, M. (2012). “Cylindrospermopsin: Water-linked potential threat to human health in Europe”. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 34, 651-660.
- Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. (Editores). (2005). *Nanofiltration – principles and applications*.
- Schleicher, A.T. (2013). *Remoção de Estrona, Estradiol, Etinilestradiol e Bisfenol-A por meio de Nanofiltração Aplicada ao Tratamento Avançado de Águas para Consumo Humano*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-153/13, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 107p.
- Schneider, R.P., Tsutiya, M.T. (2001). *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1ª Ed. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo. 234p.
- Summers, R.S., Knappe, D.R.U., Snoeyink, V.L. (2011). “Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon”. In: Edzwald, J.K. (ed) *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*. Mc Graw Hill, New York, EUA, 14.1-14.105.
- Swiatkowski, A. (1998). “Industrial carbon adsorbents”. In: Dabrowski, A. (ed) *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection: Studies in Surface Science and Catalysis*. Poland, 69-94.
- Wagner, J. (2001). *Membrane filtration handbook – Practical tips and hints*. Second Edition, Revision 2, Osmonics Filtrationn and Separation Group. Minnetonka. 128p.
- Walker, H.W. (2015). *Harmful Algae Blooms in Drinking Water: Removal of Cyanobacterial Cells and Toxins*. CRC Press, 145p.

- Wang, L.K, Hung,Y., Shammass,N.K. (2006). “Powdered Activated Carbon Adsorption”. In: *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press, New Jersey, EUA. 123-151.
- Zago, J.F. (2010). *Influência das Características Físico-Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas*. Dissertação de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.TD - 09/10, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 182p.
- Zajac, M.P. (2006). *Investigação da Presença de Cilindrospermopsina e Saxitoxinas em Amostras de Águas Superficiais no Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, São Paulo, SP. 68p.
- Zegura, B., Straser, A., Filipic, M. (2011). “Genotoxicity and Potential Carcinogenicity of Cyanobacterial Toxins – A Review”. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 727, 16-41.
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P. (2006). “Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production”. *Water Research*, 40, 3793-3799.

APÊNDICE A – DADOS DOS EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO

Tabela A.1. Dados de compactação do experimento 1 com água deionizada da membrana NF-270.

Data: 28/10/2015 – Experimento 1 – NF-270			
Compactação – Água deionizada			
Hora	Intervalo de tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume acumulado (mL)
11:30 a 11:50	20	24	490
11:50 a 12:10	20	25	530
12:10 a 12:30	20	26	572

Tabela A.2. Dados do experimento 1 com a membrana NF-270 com água deionizada+cilindrospermopsina.

Data: 28/10/2015 - NF-270 – Água deionizada+CYN										
Amostra	Hora	Tempo (min)	Volume de permeado acumulado (mL)	Pressão de concentrado (bar)	Vazão de concentrado (GPM)	Temperatura (°C)	Concentração final de CYN (µg/L)			
0	13:00	0	0	8.3	1	24	-	-	C0	39.54
1	13:30	30	840	8.3	1	27	P1	4.26	C1	41.29
2	14:00	60	846	8.3	1	26	P2	4.03	C2	41.41
3	14:30	90	848	8.3	1	27	P3	4.03	C3	40.02
4	15:00	120	750	8.3	1	27	P4	3.82	C4	41.41
5	16:00	180	1582	8.3	1	27	P5	3.57	C5	41.85
6	17:00	240	1588	8.3	1	26	P6	-	C6	-
7	18:00	300	1538	8.3	1	26	P7	3.85	C7	40.68
8	19:00	360	1460	8.3	1	26	P8	-	C8	-
9	20:00	420	1412	8.3	1	27	P9	-	C9	-
10	21:00	480	1382	8.3	1	28	P10	3.10	C10	39.78

Tabela A. 3. Dados de compactação do experimento 2 com água deionizada da membrana NF-270.

Data: 06/11/2015 – Experimento 2 – NF-270			
Compactação – Água deionizada			
Hora	Intervalo de tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume acumulado (mL)
11:07 a 11:27	20	25	640
11:27 a 11:47	20	25	680
11:47 a 12:07	20	26	690

Tabela A.4. Dados do experimento 2 com a membrana NF-270 com água do lago Paranoá+cilindrospermopsina.

Data: 06/11/2015 – Experimento 2 – NF-270 – Água do Lago Paranoá+CYN								
Amostra	Hora	Tempo (min)	Volume de permeado acumulado (mL)	Pressão de concentrado (bar)	Vazão de concentrado (GPM)	Temperatura (°C)		
0	13:19	0	0	8.3	1	24	pH água do lago bruta	7.62
1	13:49	30	920	8.3	1	25	pH corrigido inicial	6.6
2	14:19	60	840	8.3	1	26	pH amostra 1	6.78
3	14:49	90	805	8.3	1	26	pH 19:50	6.87
4	15:19	120	785	8.3	1	26		
5	16:19	180	1570	8.3	1	26		
6	17:19	240	1490	8.3	1	25.5		
7	18:19	300	1410	8.3	1	25		
8	19:19	360	1465	8.3	1	27		
9	20:19	420	1400	8.3	1	26		
10	21:19	480	1410	8.3	1	28		

Tabela A.5. Dados de absorbância, UV_{254nm} , e concentração final de CYN referentes ao experimento 2 com a membrana NF-270 com água do lago Paranoá+cilindrospermopsina.

Data: 06/11/2015 – Experimento 2 – NF-270 – Água do Lago Paranoá+CYN							
Absorbância, UV_{254nm} (cm^{-1})				Concentração final de CYN ($\mu g/L$)			
-	-	C0	0.037	-	-	C0	53.39
P1	0.005	C1	0.041	P1	4.06	C1	56.14
P2	0.003	C2	0.048	P2	3.05	C2	56.04
P3	0.001	C3	0.043	P3	2.92	C3	43.75
P4	0.003	C4	0.044	P4	3.79	C4	32.47
P5	0.001	C5	0.050	P5	4.07	C5	54.60
P6	0.001	C6	0.050	P6	-	C6	-
P7	0.001	C7	0.053	P7	2.18	C7	50.49
P8	0.000	C8	0.052	P8	-	C8	-
P9	0.000	C9	0.055	P9	-	C9	-
P10	0.001	C10	0.057	P10	2.30	C10	35.05

Tabela A.6. Dados de compactação do experimento 1 com água deionizada da membrana DESAL-DK.

Data: 31/10/2015 – Experimento 1 – Desal-DK			
Compactação – Água deionizada			
Hora	Intervalo de tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume acumulado (mL)
09:20 a 09:40	20	25	106
09:40 a 10:00	20	26	92
10:00 a 10:20	20	27	98

Tabela A.7. Dados do experimento 1 com a membrana Desal-DK com água do deionizada+cilindrospermopsina.

Data: 03/11/2015 – Experimento 1 - Desal-DK – Água deionizada+CYN										
Amostra	Hora	Tempo (min)	Volume de permeado acumulado (mL)	Pressão de concentrado (bar)	Vazão de concentrado (GPM)	Temperatura (°C)	Concentração final de CYN (µg/L)			
0	11:10	0	0	8.3	>1.8 LPM	25	-	-	C0	44.44
1	11:40	30	235	8.3	>1.8 LPM	24	P1	18.04	C1	43.35
2	12:10	60	225	8.3	>1.8 LPM	24	P2	25.59	C2	38.30
3	12:40	90	165	8.3	1	28	P3	12.76	C3	36.88
4	13:10	120	160	8.3	1	27	P4	11.83	C4	43.86
5	14:10	180	290	8.3	1	28	P5	8.02	C5	35.56
6	15:10	240	290	8.3	1	27	P6	-	C6	-
7	16:00	290	235	8.3	1	27	P7	12.68	C7	45.49
8	17:10	360	335	8.3	1	27	P8	-	C8	-
9	18:10	420	270	8.3	1	25	P9	-	C9	-
10	19:10	480	285	8.3	1	29	P10	8.71	C10	34.64
pH 18:30	7.04									

Tabela A.8. Dados de compactação do experimento com água deionizada da membrana DESAL-DK.

Data: 11/11/2015 – Experimento 2 – Desal-DK			
Compactação – Água deionizada			
Hora	Intervalo de tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume acumulado (mL)
09:11 a 09:31	20	25	330
09:31 a 09:51	20	25	330
09:51 a 10:11	20	25	330

Tabela A. 9. Dados do experimento 2 com a membrana Desal-DK com água do lago Paranoá+cilindrospermopsina.

Data: 11/11/2015 – Experimento 2 – Desal-DK – Água do lago Paranoá+CYN						
Amostra	Hora	Tempo (min)	Volume de permeado acumulado (mL)	Pressão de concentrado (bar)	Vazão de concentrado (GPM)	Temperatura (°C)
0	11:34	0	0	8.3	1	23
1	12:04	30	450	8.3	1	24
2	12:34	60	450	8.3	1	25
3	13:04	90	450	8.3	1	25
4	13:34	120	450	8.3	1	25.5
5	14:34	180	900	8.3	1	25.5
6	15:34	240	900	8.3	1	26
7	16:34	290	870	8.3	1	24
8	17:34	360	890	8.3	1	25
9	18:34	420	890	8.3	1	26
10	19:34	480	880	8.3	1	25

pHágua bruta+CYN	7.57
pHcorrigido inicial	6.54
pH amostra 1	6.57
pH amostra 8	6.87
pH amostra 8 corrigido	6.8

Tabela A.10. Dados de absorvância, UV_{254nm} , e concentração final de CYN referentes ao experimento 2 com a membrana Desal-DK com água do lago Paranoá+cilindrospermopsina.

Data: 11/11/2015 – Experimento 2 – Desal-DK – Água do lago Paranoá+CYN							
Absorvância, UV_{254nm} (cm^{-1})				Concentração final de CYN ($\mu g/L$)			
-	-	C0	0.040	-	-	C0	28.27
P1	0.005	C1	0.045	P1	3.12	C1	61.04
P2	0.005	C2	0.048	P2	3.06	C2	60.46
P3	0.003	C3	0.049	P3	2.82	C3	36.03
P4	0.004	C4	0.048	P4	2.53	C4	29.76
P5	0.003	C5	0.050	P5	3.45	C5	48.72
P6	0.002	C6	0.052	P6	-	C6	-
P7	0.002	C7	0.054	P7	2.58	C7	61.74
P8	0.002	C8	0.058	P8	-	C8	-
P9	0.001	C9	0.060	P9	-	C9	-
P10	0.001	C10	0.063	P10	2.03	C10	35.28

APÊNDICE B – DADOS DOS EXPERIMENTOS DE CARVÃO ATIVADO

Tabela B.1. Dados do experimento 1 com carvão ativado com água deionizada+cilindrospermopsina.

Data: 22/11/2015 – Experimento 1 – CAG2 – Água deionizada+CYN							
Temperatura: 25°C		Rotação: 205rpm			pHágua deionizada+CYN = 7,2		pHcorrigido inicial = 6,5
Amostra	Dose de carvão (mg/L)	Início	Fim	pH	Condutividade (µS/cm)	Concentração residual de CYN (µg/L)	Absorbância, UV _{254nm} (cm ⁻¹)
d0	0	13:20	15:20	6.85	50.7	55.02	0.01
d1	4	13:20	15:20	6.88	50.8	34.28	0.008
d2	8	13:20	15:20	7.01	52.5	16.38	0.007
d3	12	13:40	15:40	6.92	50.5	10.00	0.005
d4	16	13:40	15:40	6.94	47.5	4.63	0.004
d5	20	14:00	16:00	6.82	47.6	4.16	0.003

Tabela B. 2. Dados do experimento 2 com carvão ativado com água do lago Paranoá+cilindrospermopsina.

Data: 22/11/2015 – Experimento 2 – CAG2 – Água do lago Paranoá+CYN							
Temperatura: 25°C		Rotação: 205rpm			pHágua do lago+CYN = 7,81		pHcorrigido inicial = 6,51
Amostra	Dose de carvão (mg/L)	Início	Fim	pH	Condutividade (µS/cm)	Concentração residual de CYN (µg/L)	Absorbância, UV _{254nm} (cm ⁻¹)
d0	0	19:00	21:00	7.07	147.6	51.20	0.03
d1	4	19:00	21:00	7.29	144	41.02	0.027
d2	8	19:00	21:00	7.09	143.3	33.20	0.024
d3	12	19:25	21:25	7.3	139	29.51	0.022
d4	16	19:25	21:25	7.21	141.7	19.60	0.02
d5	20	19:50	21:50	7.36	147.5	12.84	0.019